

## Apparate.

**Alfred Dahle**, *Ein neuer Destillierkolben*. Der im Original abgebildete App. ist im wesentlichen ein Clasenkolben, bei dem ein Überspritzen von Fl. vermieden wird durch eine im Kolben verschiebbare, den Kolbenhals abschließende Metallplatte. Der App. ist zu beziehen durch die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co. Berlin. (Chem.-Ztg. 35. 1027. 19/9. Jena. Univ. Lab. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie.)  
ALEFELD.

**A. Bolland**, *Über einen neuen Scheidetrichter*. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 696. 25/8. — C. 1911. I. 1665.)  
ALEFELD.

**A. Lohmann**, *Eine einfache Vorrichtung zum Filtrieren unter beliebig hohem Drucke*. Vf. benutzt die im Handel leicht zu habenden Stahlflaschen, die mit komprimierten Gasen (Luft, O, CO<sub>2</sub>) gefüllt sind, dazu, einer beliebig hohen (bis zu 150 Atmosphären) Filtrationsdruck zu erzeugen. Die Anordnung ist aus der beifolgenden Fig. 40 zu entnehmen. (Ztschr. f. Biologie 57. 183—84. 12/9. [16/7.] Marburg. Physiolog. Inst.)  
RONA.

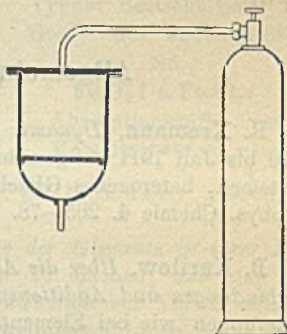


Fig. 40.

**L. W. Bosart jr.**, *Ein verbessertes Pyknometer für Glycerin*. Auf das seitliche Capillarrohr des Pyknometers wird eine passende Kappe gestülpt, dieselbe ist mit einer sehr feinen Öffnung versehen und mittels eines Gummischlauches an der Röhre befestigt. Ein Herunterlaufen des Glycerins am Capillarrohr wird hierdurch vermieden. Das Füllen des Pyknometers geschieht durch ein kleines auf das Capillarrohr passendes Trichterchen von 31 mm Länge und 15 mm Außenweite. Der App. wird von ELMER & AMEND, New-York, geliefert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 508. Juli. [27/4.] New-York City, Lab. of the Prator and Gamble Manufacturing Co.)  
STEINHORST.

**H. C. Gore**, *Ein für das Eintauchrefraktometer geeignetes Wasserbad mit elektrisch betriebener Kontrolle, um die Temperatur konstant zu erhalten*. Das auf einer bestimmten Temp. zu haltende W. befindet sich in doppelwandigen Gefäßen, die mittels Magnesia isoliert sind. In dem Gefäß, in welches das Refraktometer eintaucht, wird das W. dauernd mit Luft gemischt. Durch ein kleines Thermoelement im letzteren Gefäße wird bei Abkühlung oder Erwärmung ein elektrischer App. in Bewegung gesetzt, der den Zufluß von W. dann regelt. Aus beigegebenen Zeichnungen im Original ist die Anordnung der Apparatur zu er-

sehen. Es gelingt, die Temp. mit einer Ungenauigkeit von  $0,1^\circ$  konstant zu erhalten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 506—7. Juli.) STEINHORST.

**C. Thomae**, *Mitteilungen aus der Praxis der Ultramikroskopie*. Vf. empfiehlt, um das Festsetzen von Luftblasen zu vermeiden, die *Küvette des Spaltultramikroskops* durch Eintauchen zunächst mit W. zu füllen und dieses darauf zu verdrängen. — Als Demonstrationsobjekt für Dunkelfeldbeleuchtung und Studienmaterial für die *Brownsche Bewegung* eignet sich *schwarze Tusche* sehr gut. Schwarze Kohle und Farbkörper (*Aquarellfarben*) erscheinen bei genügend feiner Verteilung und intensiver *Dunkelfeldbeleuchtung* farblos. Das *Weißlichwerden von kolloiden Gold-, Platin- und Berlinerblauteilchen* hält Vf. für den ultramkr. wahrnehmbaren Übergang vom kolloiden zum suspensoiden Zustand (Übergang zur Koagulation). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 19—20. Juli. [9/6.] Gießen.) GROSCHUFF.

**L. v. Liebermann**, *Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten*. Das Prinzip des App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, besteht darin, daß beim Beginn des Schmelzens auf dem Fett befindliches Hg hindurchdringt auf unter dem Fette befindliches Hg, u. dadurch einen Kontakt zwischen diesem u. einem in das Fett hineinragenden Pt-Draht herstellt und ein Läutewerk zum Läuten bringt. Die Temp., bei der das Fett klar geschmolzen ist, bedeutet den höchsten Schmelzpunkt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 294—95. 1/9. [29/4.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. Kremann**, *Dynamik und Kinetik*. Bericht über Fortschritte vom Dezember 1910 bis Juli 1911 (Allgemeines, homogenes Gleichgewicht in fl. und gasförmigen Systemen, heterogenes Gleichgewicht und Kinetik). (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 265—78. 1/10.) BLOCH.

**B. Kurilow**, *Über die Abstufung der Intensität bei Eigenschaften von chemischen Verbindungen und Additionsprodukten*. Ähnliche Reihen mit stetigen Eigenschaftsänderungen wie bei Elementen lassen sich auch für Oxyde, Salze usw. angeben. Jedem Körper kommen im Prinzip alle möglichen Eigenschaften zu; der Unterschied besteht darin, daß bei den verschiedenen Stoffen die verschiedenen Eigenschaften ungleich stark ausgeprägt sind. Diese Abstufung der Eigenschaften bezeichnet der Vf. als *chemisches Evolutionsprinzip*, das freilich mit der Genesis der Körper nichts zu tun hat. — Gedanken, wie sie zur Aufstellung des periodischen Systems führten, müssen auch zur *Klassifikation der Additionsprodukte* herangezogen werden. Als Additionsprodd. sind dabei diejenigen Gebilde zu verstehen, die durch Kombination von Molekeln entstanden sind, also im allgemeinen die chemischen Eigenschaften der Komponenten aufweisen (organische Additionsprodd., Hydrate, Ammoniakate, Legierungen, natürliche Mineralien, Absorptionsverb. und dergleichen). — Eine typische chemische *Verbindung* hat die Eigenschaften von vier Klassen, d. h. die chemische Verb. gehorcht dem Gesetz der konstanten Proportionen (die Summe dieser Eigenschaften bezeichnet der Vf. mit a), der Valenzregel (Eigenschaften b), dem Massenwirkungsgesetz (Eigenschaften c) und der Phasenregel (Eigenschaften d). Die Additionsprodd. brauchen aber nicht alle vier Eigenschaftsklassen aufzuweisen; d. h. vom Standpunkt des Evolutionsprinzips aus: die Intensität der Eigenschaften ist der

Änderung unterworfen, so daß in extremen Fällen die Intensität einer oder mehrerer Eigenschaftsklassen gleich Null wird. Nach der Abstufung der Eigenschaften ergeben sich bei der Klassifizierung der Additionsprodd. folgende Möglichkeiten:

Eigenschaften a	b	c	d	} 0 bedeutet, daß die Intensität der betreffenden Klasse von Eigenschaften gleich Null ist, x daß diese Klasse von Eigenschaften für das Additionsprod. einen bestimmten Wert hat.
Gruppe I.	x	x	x	
„ II.	0	x	x	
„ III.	0	0	x	
„ IV.	0	0	0	
„ V.	0	0	0	

Nachstehende Tabelle enthält die Verteilung der bis jetzt untersuchten Additionsprodd. auf die einzelnen Gruppen und Typen mit Beispielen:

<p>I.</p> <p>Typus: Basische Salze im Gebiete des zunehmenden Nd. bei der Rk.: Zn-Salze und NH<sub>3</sub> in wss. Lsg.</p> <p>2 AgNO<sub>3</sub>, 2 NH<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, 2 NH<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, 2 NH<sub>3</sub></p> <p>III.</p> <p>a = b = 0</p> <p>Typus: Basische Salze des zunehmenden Nd.</p> <p>m Zn(OH)<sub>2</sub>, n ZnSO<sub>4</sub></p> <p>CdSO<sub>4</sub>, 3 NH<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Cu-Legierung und einige organ. Additionsprodd.</p>	<p>II.</p> <p>a = 0</p> <p>Typus: Zn(Cd)Cl<sub>2</sub>, 6 NH<sub>3</sub></p> <p>Ag(J·Br·Cl)NH<sub>3</sub>, manche Legierungen.</p> <p>IV.</p> <p>a = b = c = 0</p> <p>Typus:</p> <p>Ca(Na<sub>2</sub>)Al<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>12</sub>·6 H<sub>2</sub>O (Chabasit)</p> <p>Silicate von TAMMANN mit c = 0, Verwitterungsprodd. des Bodens.</p> <p>V.</p> <p>a = b = c = d = 0</p> <p>Typus: Basische Salze im Gebiet des abnehmenden Nd.</p> <p>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/n·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>; Absorptionsverb. von VAN BEMMELEN usw.</p>
---	--

(Berichte der Warschauer Universität 1911; Chem.-Ztg. 35. 1005. 14/9.) BLOCH.

Arthur John Hopkins, *Die spezifischen Gewichte der Elemente in ihrer Beziehung zum periodischen System*. Der Vf. sucht klar zu machen, daß man an Stelle des Atomvolumens das Verhältnis des Atomgewichtes zur Valenz setzen kann, auch das Verhältnis des Atomgewichtes zur Stellungszahl, an Stelle des spezifischen Volumens das Reziproke der Valenz oder der Stellungszahl, an Stelle des spezifischen Gewichtes Valenz oder Stellungszahl. In allen Beziehungen,

	1	2	3	4	3	2	1	0											
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne											
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A											

welche mit dem Atomvolumen zusammenhängen, kann man das Atomgewicht ausschalten und statt dessen die reziproken Werte des spezifischen Gewichtes, der Valenz oder Stellungszahl setzen. Die Periodizität der Atomvolumkurve ist nicht direkt von den Atomgewichten abhängig, wie man aus den Abhandlungen MEYERS schließen könnte, sondern kommt vom spezifischen Gewicht. Und nun schreibt Vf. das periodische System, gegründet auf Stellungszahlen und spezifische Gewichte, nur wenig verschieden von dem bisher üblichen, in der obigen Form.

Besonders im Hinblick auf die Schwermetalle ist dieses System angemessener. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1005—27. Juli. [19/4.] Amherst. Massachusetts, Amherst College.) LEIMBACH.

**Fernando Sanford**, *Die Bedeutung des periodischen Systemes*. Vf. ist geleitet vom Gedanken an einen Aufbau der Elemente mit höherem Atomgewicht aus Elementen mit niedrigem Atomgewicht. Er unterscheidet 2 Reihen Elemente. Die eine baut sich auf Helium auf: He Be C O Ne Mg Si S A Ca Ti Cr Fe Ni Co Zn Ge Se Kr Sr Zr Mo Ru Rh Pd Cd Sn Xe Ba Ce Pr ... W Os Ir Pt Hg Pb Po ... Em Ra ... U. Die Atomgewichte der Elemente dieser Reihe sind Vielfache von 4. Gestört ist die Reihe bis Fe hinauf nur durch Be mit dem Atomgewicht 9. Die andere Reihe beginnt mit Li, und auch hier ist am Anfange der Reihe, mit wenig Ausnahmen, das Atomgewicht des folgenden Elementes um 4 größer als das des vorangegangenen: Li B N F Na Al P Cl K Se V Mn Cu Ga As Br Rb Yt Nb (Cb)? Ag In Sb J Cs La Nd Sa Eu Gd Tb Dy Er Yb Lu ... Au Tl Bi ... Th. Die Unregelmäßigkeit beginnt hier etwa an derselben Stelle wie in der ersten Reihe. Vf. knüpft an die Mitteilung seiner Hypothese einige Betrachtungen über Radioaktivität und die Möglichkeit der Umwandlung eines Elementes in ein anderes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1349—53. August. [13/6.] Stanford Univ.) LEIMBACH.

**J. Livingston R. Morgan und A. Mc D. Mc Afee**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze*. IX. *Die Tropfengewichte assoziierter Flüssigkeiten, Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigsäure; und die Oberflächenspannungen und die aus ihnen berechneten Capillaritätskonstanten*. (VIII. vgl. S. 1299.) Es werden die Tropfengewichte von W., Äthyl- und Methylalkohol und Essigsäure bei verschiedenen Temp. über 0° bestimmt und einige Gleichungen geprüft für die Oberflächenspannungen und die aus ihnen berechneten Capillaritätskonstanten dieser Fl. Die aus der Formel:  $w_t = 84,317 - 0,1719 t - 0,000247 t^2$  berechneten Tropfengewichte für W. zeigen mit den beobachteten eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung. Die aus den Tropfengewichten berechneten Oberflächenspannungen stehen gleichfalls in kurvenlinearer Beziehung zu der Temp. Da

$$\gamma_t = \frac{K_B \cdot w_t}{k_B} = \frac{2,1148}{2,3502} \cdot w_t = 0,89984 \cdot w_t$$

ist, so ist  $\gamma_t = 75,872 - 0,1547 t - 0,000222 t^2$ . Die so berechneten Werte decken sich zwar nicht ganz mit den Werten, welche auf dem von WEINBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 34) vorgeschlagenen Wege zu erlangen waren; ihre prozentualen Veränderungen mit der Temp. sind aber praktisch identisch mit denen der WEINBERGSchen Werte, und es läßt sich zeigen, daß sie auch ihrem absoluten Wert nach auf Gültigkeit Anspruch erheben können. Dasselbe gilt auch für die Werte der Capillaritätskonstante, welche unter der Annahme berechnet wurden, daß sie dem Tropfenvolumen proportional sind. Aus den Gleichungen:  $w_t : d_t = 84,337 - 0,1678 t$  und:  $a_t^2 = 0,1837 w_t : d_t$  ergab sich:  $a_t^2 = 15,493 - 0,0308 t$ .

Die  $t_c$ -Werte für Äthyl- und Methylalkohol und Essigsäure, mittels der Benzolkonstante 2,3502 berechnet, nehmen wie bei W. mit steigender Temp. zu, zeigen also an, daß diese Fll. assoziiert sind. Zum Schluß seien noch die  $w_i$ -Gleichungen für Methyl- und Äthylalkohol und Essigsäure mitgeteilt, aus denen dann die  $p$ - u.  $a_i$ -Gleichungen wie oben für W. erhalten werden:

Methylalkohol zwischen 0 und 50°:

$$w_i = 26,382 - 0,0927 t = 26,382 (1 - 0,003514 t).$$

Äthylalkohol zwischen 0 und 60°:

$$w_i = 25,888 - 0,0883 t = 25,888 (1 - 0,00341 t).$$

Essigsäure zwischen 20 und 70°:

$$w_i = 31,949 - 0,1038 t = 31,949 (1 - 0,00325 t).$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1275—90. August. [2/6.] HAVEMEYER Lab. of Physical Chemistry. Columbia Univ.)  
LEIMBACH.

H. W. Foote und S. R. Scholes, *Der Dampfdruck von Hydraten, nach ihren Gleichgewichten mit wässrigem Alkohol bestimmt*. Es wurde die Konzentration der Alkohol-Wasserlsg. einer Anzahl hydrirter Salze im Gleichgewicht bei 25° bestimmt und der jeweilige Partialdruck des W. in dem Dampf ermittelt. Dieser Partialdruck ist gleich dem Dampfdruck des Hydrates. Darunter ist der Dampfdruck verstanden, den Mischungen eines Hydrates mit dem nächst niedrigeren Hydrat zeigen. Untersucht wurden Hydrate von *Kupfersulfat, Kupfersulfit, Natriumsulfat, Kaliumcarbonat, Calciumoxyd, Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Bariumchlorid, saures Natriumphosphat*. Im folgenden sind jeweils die Zahlen angegeben: 1. für den Alkoholgehalt der Lsg., welche mit der Hydratmischung im Gleichgewicht steht, 2. für den Molekularprozentgehalt W. in der Lsg., 3. für den daraus berechneten Dampfdruck.  $\text{CuSO}_4 \cdot 3-5\text{H}_2\text{O}$  1. 93,6%, 2. 14,9, 3. 7,0;  $\text{CuSO}_4 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$  1. 96,5, 2. 8,7, 3. 4,7;  $\text{CuSO}_3 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$  1. 99,5, 2. 1,3, 3. 0,8;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0-10\text{H}_2\text{O}$  1. 53,0, 2. 69,4, 3. 18,2;  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0-1,5\text{H}_2\text{O}$  1. 99,3, 2. 1,7, 3. 1,1;  $\text{CaO} \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$  1. 99,5, 2. 1,3, 3. 0,8;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$  1. 79,9, 2. 39,1, 3. 13,6;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 1-6\text{H}_2\text{O}$  1. 83,0, 2. 34,4, 3. 12,8;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$  1. 99,4, 2. 1,5, 3. 1,0;  $\text{MgSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$  1. 87,1, 2. 27,0, 3. 11,5;  $\text{MgSO}_4 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$  1. 89,0, 2. 23,9, 3. 9,8;  $\text{MgSO}_4 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$  1. 90,6, 2. 20,8, 3. 8,8;  $\text{MgSO}_4 \cdot 1-4\text{H}_2\text{O}$  1. 96,2, 2. 9,0, 3. 4,9;  $\text{MgSO}_4 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$  1. 99,4, 2. 1,5, 3. 1,0;  $\text{BaCl}_2 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$  1. 96,3, 2. 8,9, 3. 4,8;  $\text{BaCl}_2 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$  1. 98,4, 2. 4,0, 3. 2,5;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7-12\text{H}_2\text{O}$  1. 54,4, 2. 68,2, 3. 18,0;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2-7\text{H}_2\text{O}$  1. 83,7, 2. 33,2, 3. 12,4;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 0-2\text{H}_2\text{O}$  1. 90,4, 2. 20,4, 3. 8,9.

Aus der Unters. geht hervor, daß sich zum Trocknen von Fll., in denen sich W. sehr stark oder in jedem Verhältnis löst, vor allem  $\text{CaCl}_2$  eignet, dessen Hydrat einen niedrigen Dampfdruck und gleichzeitig einen hohen Prozentgehalt W. hat. Gute Trockenmittel sind aber auch  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ . Unbrauchbar für den vorliegenden Zweck ist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , das W.-A.-Gemische nur bis zu einem Gehalt von 53,0% A. entwässert. Wohl aber ist es das zweckmäßigste Trockenmittel für Öle, in denen das W. nur emulsionsartig festgehalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1309—26. August. [Mai.] New-Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.)  
LEIMBACH.

William Sutherland, *Über schwache Elektrolyte und über eine dynamische Theorie der Lösungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] **14**. 1; C. 1907. II. 1144.) Der Hauptfehler der herrschenden Lösungstheorie ist der Mangel einer dynamischen Begründung und die Nichtberücksichtigung physikalischer Schwierigkeiten. Bei der Ionisation des  $\text{NaCl}$  z. B. wendet man nur das Massenwirkungsgesetz an,

während die ionisierende Kraft des Wassers u. die elektrischen Anziehungen der entgegengesetzt geladenen Ionen völlig ignoriert werden. Daher werden die theoretischen Schlüsse aus der herrschenden Lösungstheorie zum Teil gar nicht (NaCl-Lsgg.), zum Teil sehr gut (schwache Elektrolyte) durch das Experiment bestätigt. Vf. schlägt nun ein neues *kinetisches Prinzip der Grundlage der Lsgg.* vor, indem er die Moleküle als elektrisch geladene Kugeln betrachtet. Von den 6 Molekülen, die das eine Molekül umgeben, haben die beiden, die in der Richtung der elektrischen Achse des mittleren Moleküls liegen, dieselbe Richtung wie dieses, die vier seitlichen Moleküle aber entgegengesetzte Richtung. Bringt man nun in eine Fl. 2 wenig Moleküle einer Fl. 1, so wird je ein Molekül 1 umgeben sein von 6 Molekülen 2, aber nicht fortwährend, sondern nur gewisse Zeit. Die direkte Nachbarschaft zweier Moleküle 1 wird demnach eine Zeit dauern, die eine Funktion der Eigenschaften der beiden Arten Moleküle ist. Damit ist ein kinetisches Prinzip gegeben, das sich auf alle Eigenschaften von Gemischen anwenden läßt, welche von den Beziehungen eines Moleküls von seinen unmittelbaren Nachbarn abhängen, wie z. B. Kohäsion, Dichte, Viscosität u. dgl. Es sei nun  $\mu_1$  der Wert einer Eigenschaft der Masse der Einheit der reinen Fl. 1,  $\mu_2$  derselbe für die reine Fl. 2,  $\mu_{12}$  der Wert dieser Eigenschaft, wenn ein Molekül 1 in Berührung ist mit Molekülen 2, und  $\mu_{21}$  der entsprechende Wert, wenn ein Molekül 2 in Berührung mit Molekülen 1 ist.  $\mu_{12}$  und  $\mu_{21}$  sind im allgemeinen Funktionen der Konzentration. Es enthalte nun eine Mischung in der Volumeinheit  $n_1$  Moleküle 1 und  $n_2$  Moleküle 2, während  $n_{01}$  und  $n_{02}$  die Zahlen für die reinen Fl. sind. Dann wird das Molekül 1 mit seinen eigenen Molekülen nur  $\frac{n_1}{n_{01}}$  seiner ursprünglichen Zeit in Berührung sein. Für den Wert  $\rho \mu$  der Eigenschaft in der Volumeinheit ergibt sich so:

$$\rho \cdot \mu = m_1 \cdot \mu_1 \cdot \frac{n_1^2}{n_{01}} + n_1 \cdot n_2 \left( m_1 \frac{\mu_{12}}{n_{02}} + m_2 \frac{\mu_{21}}{n_{01}} \right) + m_2 \mu_2 \frac{n_2^2}{n_{02}},$$

wo  $m_1$  und  $m_2$  die entsprechenden Massen sind. Bedeutet  $\rho$  die D. und  $p$  die M. der reinen Fl. in der Mischungseinheit, so ist  $n_{01} \cdot m_1 = \rho_1$ ,  $n_1 \cdot m_1 = p \cdot \rho_1$  usw., und man erhält weiter:

$$\rho \cdot \mu = \mu_1 \cdot p_1^2 \frac{\rho^2}{\rho_1} + p_1 \cdot p_2 \cdot \rho^2 \left( \frac{\mu_{12}}{\rho_2} + \frac{\mu_{21}}{\rho_1} \right) + \mu_2 \cdot p_2^2 \frac{\rho^2}{\rho_2}.$$

Diese beiden Gleichungen wendet der Vf. nun praktisch mit den erforderlichen Modifikationen an. Er legt ihre Brauchbarkeit an dem Beispiel der Dichte von  $H_2O-C_2H_5OH$  und von  $H_2O-CH_3COOH$  dar, sowie an den Kontraktionen bei der B. dieser Lsgg. Hierbei spielt der Zerfall der Moleküle ( $H_2O$ )<sub>3</sub>, aus denen das fl. W. nach SUTHERLAND hauptsächlich aufgebaut ist, in einfachere Bestandteile eine hervorragende Rolle. Auch die Mol.-Refr., die DE., Viscosität, spezifische Wärme, Mischungswärme und Oberflächenenergie werden von diesem Standpunkte aus betrachtet.

Um das Verhalten der aliphatischen SS. und der starken Elektrolyte in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit gemeinsam erklären zu können, nimmt SUTHERLAND an, daß diese aliphatischen SS. in W. bimolekular gel. sind. Die durch Dissoziation entstandenen Monomoleküle sind aber vollständig ionisiert. Das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz gibt also bei diesen schwachen Elektrolyten das Gleichgewicht zwischen den Doppelmolekülen und den Ionen wieder. Für die *Leitfähigkeit* in starken Lsgg. (20–90%) wird nun eine Gleichung  $(\lambda \cdot \eta)^{1/2} = a \cdot p_2 \cdot \rho$  abgeleitet, wo  $\lambda$  die molekulare Leitfähigkeit und  $\eta$  die innere Reibung ist.  $a$  hat für *Essigsäure* den Wert 0,242, für *Propionsäure* 0,216 und für *Buttersäure* 0,235. (Philos. Magazine [6] 21. 17–66. Juli. [März.] Melbourne.)

MEYER.

C. Barus, *Über die Sedimentation*. Vf. gibt ein zusammenfassendes Referat seiner früheren Arbeiten (U.-S. Geological Survey Nr. 36. 1—51 [1886]; Am. Journ. of Sci. 37. 122—29 [1839]) über *Lehm- und Tripelsuspensionen*. Die Unterschiede in der Sedimentationsgeschwindigkeit in W., bzw. Ä. können nicht einer Volumänderung durch Hydratation zugeschrieben werden, da die D. der suspendierten Stoffe bei beiden FIFL. dieselbe ist. Zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Zähigkeit der FIFL. besteht kein Zusammenhang. Dagegen üben schon kleine Salzmengen bedeutenden Einfluß aus. Zuletzt wird die Größe der Partikelchen (in Ä. größer als in W.) und die Kinetik der Sedimentation diskutiert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 14—16. Juli. [24/5.] Providence, U.S.A.)

GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen*. Die Ergebnisse der Abhandlung werden in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Es wird auf Grund der bisherigen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen Farbe und Dispersitätsgrad von Stoffen in kolloidem Zustande die Regel aufgestellt, daß mit steigendem Dispersitätsgrade sich das Absorptionsmaximum nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt. Da in den wenigsten Fällen genaue spektrographische Absorptionsmessungen vorliegen, wurde vorläufig an der Hand des Farbenzirkels die Farbe des Absorptionsmaximums als Komplementärfarbe des subjektiv beobachteten Farbtons geschätzt. Dies Verf. ist in einer Reihe von Fällen (kolloide Metalle, Sulfide usw.) als erlaubt bereits erwiesen worden.

2. Das Beweismaterial für den aufgestellten Satz bildet eine Zusammenstellung der Farbenvariationen bei variierendem Dispersitätsgrad der dispersen Systeme von Au, Ag, Pt, Hg, Cu, Se, Te, Na, K, Rb, Cs, S, J, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TeS<sub>2</sub>, Selensulfid, Auro-sulfid und Kupferoxyd. Es wurde innerhalb des kolloiden Gebietes keine eindeutige Ausnahme gegen die aufgestellte Regel gefunden. Von Besonderheiten sei das Verhalten des *kolloiden Schwefels* erwähnt, bei welchem zwei Farbenseerien, resp. Absorptionsbänder festgestellt wurden, die sich jede für sich der Regel fügten.

3. Die Regel gilt sowohl für Elemente (Metalle und Nichtmetalle), als auch für Verb., speziell anorganischer Natur. Ferner entspricht ihr bei einfacheren Serien organischer Verb. die sogenannte NIETZKISCHE Regel; in einigen Fällen (z. B. beim Indigo) läßt sich ihre Gültigkeit direkt zeigen.

4. Die Regel gilt nicht mehr, sowie chemische Variationen der dispersen Phase stattfinden, z. B. nicht bei Jod in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wohl aber für verschieden disperses Jod in W. (Verhalten der sogenannten Jodstärke).

5. Es wird auf bisher noch nicht beachtete *Übergangsformen zwischen hochdispersen Kolloiden und molekular-, resp. iondispersen Systemen* derselben Stoffe hingewiesen (z. B. ist das maximaldisperse Platinsol rot, resp. orange, Platinion orange bis gelb, das maximaldisperse Silbersol hellgelb, Silberion farblos, das maximaldisperse Kupfersol gelblich, Cuproion [nicht Cupriion] gelb bis farblos usw.). Auch die Farbenvariationen zwischen Anhydrid (Molekel) und Hydrat (Ion) verlaufen, soweit bekannt, in hypsochromer Richtung, d. h. entsprechend der aufgestellten Regel.

6. Es wird Beweismaterial für die Anschauung beigebracht, nach welcher die *Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak* speziell bei höherer Konzentration und niedriger Temp. als kolloide (anscheinend emulsoide) Systeme aufzufassen sind.

7. Es wird auf die Theorie der sogenannten *Steinsalzfärbungen* eingegangen und u. a. betont, daß diese mit der Temp. variablen Färbungen keine Gleichgewichtsfarben sind. Es wird eine Theorie dieser Erhitzungsfarben entwickelt, die im wesentlichen auf dem Gleichwichte zwischen der Kondensations-, resp.

Umkrystallisationsgeschwindigkeit und der Verdampfungs geschwindigkeit beruht. Dabei werden einige Einwände über die Kolloidtheorie dieser Färbungen erörtert.

8. Es werden Verss. über *Schwefelglycerinosole* beschrieben, welche in kontinuierlicher Serie violettblaue, blaue, grüne, gelbbraune, rotbraune Schwefelsole ergeben haben. Von diesen Solen sind die violettblauen (analog dem sogenannten WÖHLERSchen Schwefel) ziemlich unbeständig. Es werden weiter einige Bemerkungen zugunsten der Auffassung des *Ultramarins* als eines festen Schwefelsols gemacht, sowie einige vorläufige Verss. über grünblaue Schwefelfärbungen von Boraxperlen angeführt. (Kolloidchem. Beih. 2. 409—88. 25/8. [19/6.] Univ. Leipzig.) BLOCH.

Eugene C. Bingham und George F. White, *Die Viscosität und Fluidität von Emulsionen, krystallinen Flüssigkeiten und kolloidalen Lösungen.* (11. Mitteilung.) (Vgl. Amer. Chem. Journ. 45. 264; C. 1911. I. 1340.) Wenn Fl. völlig mischbar sind, zeigen sich ihre Fluiditäten additiv; wenn sie eine Emulsion bilden oder eine krystalline Fl. oder eine kolloidale Lsg., oder wenn die Mischung aus irgend einem anderen Grunde unvollständig ist, ist die Fluidität geringer als im Falle einer homogenen Lsg. Dieser Schluß wird mathematisch abgeleitet, konnte aber auch experimentell in vorliegender Arbeit an *Mischungen von Phenol und Wasser* bestätigt werden. Zur Erklärung der Tatsachen sind einige Theorien vorgeschlagen worden, die zum Teil unnötig oder unhaltbar sind, zum Teil aber in Einklang mit der Auffassung der Vff. stehen. Vff. erklären das Anwachsen der Fluidität mit der Temp. und das gleichzeitige Auftreten der Opalescenz damit, daß sich die Fl. in Teile von verschiedener Dichte zerlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1257—75. August. [24/4.] Richmond, Virginia. Richmond College.) LEIMBACH.

M. C. Potter, *Elektrische Wirkungen, welche die Zersetzung organischer Verbindungen begleiten.* Mittels eines empfindlichen Galvanometers ließ sich nachweisen, daß bei Einw. von Hefe auf Glucoselsgg. elektrische Energie frei wird; das gleiche wurde beobachtet, wenn man Invertase auf Rohrzucker, Diastase auf Stärke,  $H_2SO_4$  auf Rohrzucker einwirken ließ, oder wenn man Kulturen von *Bacillus coli communis* in einem geeigneten Nährmedium züchtete. Die *Potentialdifferenz zwischen einer gärenden und nicht gärenden Fl.* entsprach einer EMK. von 0,3 bis 0,5 Volt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 260—76. 14/9. Durham.) HENLE.

Fr. Hauser, *Untersuchung von Bronsonwiderständen.* (Vgl. S. 507.) *Bronsonwiderstände* gestatten, radioaktive und luftelektrische Prozesse kontinuierlich zu verfolgen. Es war daher von Interesse, ihr Verhalten bei verschiedenen Gasfüllungen und Gasdrucken und bei Parallel- und Hintereinanderschaltung zu ermitteln. Durch Vorverss. wurden die Kapazitäten aller in Frage kommenden App. und Anordnungen nach der Methode der Ladungsteilung bestimmt. Die dabei beobachteten Vorsichtsmaßregeln werden angegeben; sie gestatteten im günstigsten Falle eine Genauigkeit von  $\pm 1/2\%$ . Die eigentlichen Verss. wurden so ausgeführt, daß die den Bronsonwiderstand (durch Polonium dauernd schwach leitend erhaltene Gasschicht) enthaltende Anordnung durch Verbindung mit dem einen Pole einer Spannungsquelle auf deren Potential geladen wurde. Nach Lösung der Verbindung wurde die zeitliche Abnahme des Ausschlages aufgenommen. Bei der Ablesung des Ausschlages wurde eine Korrektur für Trägheit der Elektrometernadel angebracht. Bei Benutzung eines kugelförmigen Bronsonwiderstandes hat man den allgemeinsten Fall, weil bei abnehmendem Drucke die Strahlen, die anfangs in der Nähe der polonisierten Innenelektrode absorbiert wurden, schließlich bis an die Gefäßwand gelangen. Für jede Spannung wurden Stromdruckkurven und Widerstandsdruckkurven gezeichnet, wobei noch wegen der Unipola-



rität des Bronsonwiderstandes zwischen  $\bar{J}^+$  (Strom bei positiver Aufladung) und  $\bar{J}^-$  (Strom bei negativer Aufladung) zu unterscheiden ist. Die Stromkurven für konstante Spannung abhängig vom Druck steigen mit wachsendem Druck zu einem Maximum, um dann wieder auf einen kleinen Betrag abzusinken. Bei hohen

Drucken ist  $\bar{J}^-$  größer als  $\bar{J}^+$ . Erreichen bei Druckverminderung die  $\alpha$ -Strahlen die Gefäßwand, so hat die Unipolarität den entgegengesetzten Sinn. Für trockene

Luft ist  $\bar{J}^+ = \bar{J}^-$  bei 260 mm Hg. Das Maximum von  $S$  wird im Mittel bei 185 mm Hg erreicht. Ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden Drucken, bei 225 mm Hg, erreichen die  $\alpha$ -Teilchen die Gefäßwand. Entsprechendes erhält man auch für feuchte Luft, wie für trockene und feuchte *Kohlensäure*. Der Widerstand abhängig von der Spannung nahm bei höheren Gasdrucken mit wachsender Spannung ab, bei niederen mit wachsender Spannung zu. Bei einem mittleren

Drucke war er unabhängig von dieser; es ist derselbe, für welchen auch  $\bar{J}^+ = \bar{J}^-$ . Das Verhältnis dieses mittleren Druckes im Falle von  $\text{CO}_2$  und Luft ist gleich dem reziproken Verhältnis der Reichweiten beider Gase. Bei anders als kugelförmig geformten Bronsonwiderständen (zylindrischen) tritt auch Unipolarität auf; doch ist hier der Einfluß der Spannung entgegengesetzt wie im Falle der Kugel. Der bei Parallelschaltung zylindrischer Widerstände erhaltene Strom ist stets gleich der Summe der Einzelströme. Hier wie bei Hintereinanderschaltung ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung zu berücksichtigen. Da sich die Kugel bei einem bestimmten Drucke wie ein OHMScher Widerstand verhält, so ist eine solche als Bronsonwiderstand besonders geeignet. Wird der Radius so gewählt, daß er etwa  $1\frac{1}{4}$  mal so groß ist wie die Reichweite der verwendeten  $\alpha$ -Strahlen in dem verwendeten Füllgas bei 760 mm Druck, so verhält sich die Kugel als OHMScher Widerstand bei einem Druck, der etwas kleiner als Atmosphärendruck ist. Das ist zweckmäßig, da dann alle Kittstellen nur auf Druck beansprucht werden. Als Füllgas dient am einfachsten trockene Luft. (Physikal. Ztschr. 12. 785—91. 1/10. Juni. Erlangen.)

BYK.

George Jaffé, *Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom*. Durch die Verss. des Vfs. und anderer ist gezeigt worden, daß sich schlecht leitende Fl., wie z. B. Hexan, in ihrem elektrischen Verhalten den Gasen anschließen, und ebenso wie diese Sättigungsstrom zeigen (vgl. z. B. Ann. der Physik [4] 32. 148; C. 1910. II. 71 und frühere Arbeiten des Vfs.). Es war nun von Interesse, einen Fall eines geringen elektrolytischen Leitvermögens zu finden, bei dem ebenfalls Sättigungsstrom auftritt. Dies gelang für Lsgg. von *Bleioleat* in *Hexan* und *Petroläther*. Bei sorgfältiger Reinigung der Präparate folgt die Stromstärke  $i$  mit wachsender Spannung  $e$  der Gleichung:  $i = f(e) + ce$ . Das erste Glied stellt den sättigbaren Anteil des Stromes dar und bleibt oberhalb eines gewissen Wertes der Feldstärke, der zwischen 500 Volt/cm u. 1000 Volt/cm liegt, konstant. Das zweite, sehr kleine Glied, stellt den Stromanteil dar, welcher bis zu den höchsten Spannungen dem OHMSchen Gesetz folgt, und der aller Wahrscheinlichkeit nach durch geringe Verunreinigungen des gel. Salzes hervorgerufen wird. Es ließen sich ferner die Geschwindigkeiten der Ionenbildung u. der Wiedervereinigung einzeln messen. Beide Rkk. verliefen nach einer Gleichung zweiter Ordnung, so daß der Dissoziationsgrad des Elektrolyten von der Konzentration unabhängig ist. Die Ionenbildungsgeschwindigkeit ist von der Temp. abhängig und scheint bei Zimmertemp. ein Minimum zu haben. Der Zusatz von Äthylalkohol zu reinem Hexan ruft ein

sehr schnelles Anwachsen der Leitfähigkeit hervor. (Ann. d. Physik [4] 36. 25—48. 3/10. [30/6.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Tcheslas Bialobjeski, *Die Ionisation der flüssigen Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. Le Radium 7. 48; C. 1910. I. 1673.) Untersucht wurden verschiedene Fraktionen von *Petroläther*, *Ligroin* und *Brennpetroleum* nach vorausgegangener gründlicher Reinigung und Befreiung von Wasserspuren. Als Ionisationsmittel diente ein Radiumpräparat, dessen  $\alpha$ -Strahlen nicht in die Fl. gelangen konnten. Bei schwachen elektrischen Feldern nehmen die gemessenen Ionisationsströme rasch ab in dem Maße, wie der mittlere Kp. der Fraktionen steigt. Beim Übergang zu starken Feldern wird diese Abnahme immer kleiner. Für das Potential von 864 Volt und bei einem Abstand von 2 mm zwischen den Kondensatorplatten liegt die Stromintensität bei allen untersuchten Fl. nahe bei der Sättigung; die Werte dieser Ströme weichen nicht sehr voneinander ab. Man muß daraus schließen, daß die Zahl der Ionen, die das Ionisierungsmittel pro Sekunde produziert, wenigstens bis zu einem gewissen Grade von den Eigenschaften der Fl. unabhängig ist. Anders ist es bei schwachen Feldern: vergleicht man z. B. die Ströme, die einem Plattenabstand von 8 mm und einer Potentialdifferenz von 16 Volt entsprechen, so findet man, daß ihr Verhältnis für die Fraktionen 47—52° und 200—250° gleich 5 ist. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß die Beweglichkeit der Ionen abnimmt, wenn der mittlere Kp. steigt. Offenbar erreicht der Ionisationsstrom bei den flüchtigeren KW-stoffen schneller den Sättigungswert. Die von der Formel  $I = qeV$  ( $V$  ist das Volumen des vom Strom durchflossenen Dielektrikums) geforderte Proportionalität zwischen Sättigungsstrom und Elektrodenabstand existiert nicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Dichte der Ionen zwischen den Elektroden nicht überall dieselbe ist. Die Beweglichkeit der Ionen in den flüchtigen Fraktionen nimmt rascher ab als der Reibungskoeffizient. Bei den Fl. mit höherem Kp. variieren beide Größen in übereinstimmender Weise. (Le Radium 8. 293—99. August. [17/7.] Kiew. Univ. Lab. f. Physik.) BUGGE.

C. Stasescu, *Inhomogene Lösungen magnetisierbarer Salze in einem inhomogenen Magnetfeld*. In einer Cuvette, die sich zwischen den Polen eines Elektromagnets befindet, wird eine Lsg. eines paramagnetischen Salzes ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) so mit  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt, daß Schichten verschiedener Konzentration vorhanden sind, und die Lsg. inhomogen ist. Wird das Magnetfeld hergestellt, so ordnen sich die Schichten der Lsg. nach Äquipotentialflächen an, die konzentriertesten um die Pole herum. Je nachdem, ob die Magnetpole dasselbe Vorzeichen haben oder nicht, ist die Anordnung der Schichten eine andere, den Flächen gleicher Potentiale entsprechend. Bei diamagnetischen Salzen ( $\text{SnCl}_2$ ) ist die Erscheinung sehr schwach, der geringen magnetischen Permeabilität dieser Salze entsprechend. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 258—80. März-Juni; C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 547—49. [11/9.\*]) MEYER.

Rudolf Ortway, *Über die Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck*. Der Vf. verwendet die von PHILIP (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 18; C. 97. II. 825) als Differentialmethode ausgebildete NERNST'sche Methode und bestimmt die Dielektrizitätskonstanten folgender Fl.: *Äther*, *Benzol*, *Xylol*, *Toluol*, *Schwefelkohlenstoff*, *fl. Paraffin*, *Petroleumäther* u. *Rhizinusöl* bis zu Drucken von 500 kg/qcm. Die DK. nimmt mit dem Druck zu, aber gemäß einer gegen die Abszissenachse konkaven Kurve. Die Ergebnisse konnten durch eine quadratische Gleichung ausgedrückt werden, deren Koeffizienten für die genannten Fl. berechnet werden. Bemerkenswerterweise verläuft diese Kurve für die chemisch homologen Stoffe Bzl.,

Xylol u. Toluol sehr ähnlich. Der CLAUDIUS-MOSSOTTISCHE Ausdruck wurde für Äther und Bzl. untersucht, aber in keinem Falle konstant gefunden. (Ann. d. Physik [4] 36. 1—24. 3/10. [20/6.] Phys. Inst. d. Univ. Kolozsvár.) SACKUR.

H. Fletcher, *Verifizierung der Theorie der Brownschen Bewegung und Bestimmung des Wertes von  $N \cdot e$  für die Ionisation der Gase*. Der Vf. zeigt, daß die als *Brownsche Bewegung* bekannte kontinuierliche Bewegung eines in einem Gas suspendierten Teilchens vollständig mit Hilfe der kinetischen Gastheorie erklärt werden kann, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Es wird ferner gezeigt, daß der Wert für  $N \cdot e$  für *Gasionen* derselbe ist wie für elektrolytische Ionen. (Le Radium 8. 279—86. Juli. [20/5.] Chicago. Univ. Lab. f. Phys.) BUGGE.

G. Hertz, *Über die Absorption ultravioletter Strahlung durch Gase*. Der Vf. weist nach, daß das BEERSche Gesetz (welches besagt, daß die Absorption nur von der Menge der absorbierenden Substanz, d. h. von dem Prod. aus Schichtdicke und Konzentration abhängt) für die Absorption in *Gasen* nicht gilt. Zu diesem Nachweis benutzte er das Verhalten des Absorptionsstreifens der *Kohlensäure* bei 14,7  $\mu$  bei Änderungen von Druck und Partialdruck. Die Absorption der Wärmestrahlung der Erde in der Atmosphäre, wie sie von ARRHENIUS zur Erklärung der großen Temperaturschwankungen auf der Erde herangezogen worden ist, kann daher wohl kaum als maßgebender Faktor für die Gestaltung des Klimas auf der Erde angesehen werden. (Naturw. Rundsch. 26. 417—20. 17/8.) BUGGE.

Victor Henri, *Einfluß verschiedener physikalischer Bedingungen auf die ultraviolette Strahlung der Quecksilberdampflampen in Quarz*. (Vgl. S. 1197.) Der Vf. untersuchte mit Hilfe der Wrkg. der *ultravioletten Strahlen* auf Silbercitratpapier die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Temperatur, auf der die Lampe gehalten wird. Es zeigte sich, daß die Strahlung um so intensiver ist, je höher die Temp. der Leuchtröhre ist. Kühlt man z. B. mit W., so ist die ultraviolette Strahlung 14-mal schwächer, als wenn die Lampe, bei gleicher Wattkonsumierung, in freier Luft brennt. Die Leistung einer Lampe scheint nicht von der Zahl der verbrauchten Watt abzuhängen, sondern vom Potentialfall in der Leuchtröhre.

Um die Frage nach der Konstanz und der Dauerhaftigkeit der Hg-Lampen aufzuklären, wurden 6 Lampen verschiedener Herkunft (HERAEUS, WESTINGHOUSE COOPER HEWITT, etc.) miteinander verglichen. Im allgemeinen ergaben sich im Laufe der Zeit bei allen Lampen keine beträchtlichen Intensitätsänderungen. Gut von Gas gereinigte Lampen mit trocknen Elektroden lassen nur nach sehr langer Benutzung eine geringe Intensitätsabnahme erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 426—29. [14/8.\*]) BUGGE.

V. F. Hess, *Radioaktivität und Elektronik*. Bericht über Fortschritte im 1. Halbjahr 1911 (Elektronentheoretisches, Allgemeines über Radioaktivität, spezielle Chemie und Physik der radioaktiven Elemente, Radioaktivität der Erde und Atmosphäre). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 4. 233—54. 1/10. Wien.) BLOCH.

St. Loria, *Optik des gesamten Spektrums*. Bericht über die Fortschritte vom 1. Juli 1910 bis 1. April 1911. (Neue Gebiete des Spektrums, Beugung, Dispersion, Absorption, Krystall-, Elektro- und Magneto-optik.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 4. 255—64. 1/10. Krakau.) BLOCH.

F. Koref, *Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Kupfercalorimeter*. (Vgl. NERNST, KOREF und LINDEMANN, Sitzungsber. Kgl. Pr.

Akad. Wiss. Berlin 1910. 247; C. 1910. I. 1411.) Nach der bereits früher referierten Versuchsanordnung wurden die spezifischen Wärmen einer großen Zahl von Stoffen zwischen den Temp. der fl. Luft und Zimmertemp. bestimmt. Zu den Messungen dienten: *Aluminium, Kupfer, Zink, Quecksilber* (fest und fl.), *Lithium, Natrium, Kalium, Bor, Graphit, Diamant, Brom, Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumjodid, Kaliumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Calciumfluorid, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Silberjodid, Bleijodid, amorpher Quarz, Bergkrystall, Schwefelkohlenstoff, Glas, Paraffin*. Die spezifischen Wärmen sämtlicher Stoffe nehmen mit sinkender Temp. mehr oder weniger ab. Die Resultate zeigen qualitative Übereinstimmung mit der EINSTEIN'schen Theorie. Bei den Salzen, deren Reststrahlen RUBENS gemessen hat, konnten die spezifischen Wärmen mit hinreichender Annäherung aus den optisch bestimmten Wellenlängen berechnet werden. Innerhalb homologer Reihen von Salzen tritt der starke Abfall der Atomwärme gemäß der LINDEMANN'schen Theorie bei umso höherer Temp. ein, je kleiner das Molekulargewicht und je höher der Schmelzpunkt ist. (Ann. d. Physik [4] 36. 49—73. 3/10. [8/7.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**J. Howard Mathews**, *Reaktionswärme in nichtwässrigen Lösungen*. Es wurde die Wärme gemessen, welche bei der Neutralisation von 1 Mol. *Pyridin* mit 1 Mol. *Essigsäure* in einer Anzahl Lösungsmitteln frei wird. Es wurden gefunden als Neutralisationswärme ohne Lösungsmittel 2286,1 Cal., in *Aceton*, wenn man zu der fertigen Pyridinlg. die S. brachte, 2100,6, *Wasser* 1758,0, *Benzol* 2168,3, *Tetrachlorkohlenstoff* 2177,5, *Nitrobenzol* 2305,4, *Schwefelkohlenstoff* 2055,6, *Äthylacetat* 2263,6, *Methylalkohol* 1155,4, *Äthylalkohol* 1253,4, *Isoamylalkohol* 1639,6 Cal. Nur in Nitrobenzol war die Neutralisationswärme größer als ohne Lösungsmittel; auffallend niedrig ist sie in W., und wegen der Esterbildung gar nicht zu vergleichen sind die in alkoh. Lsgg. erhaltenen Werte. Im übrigen variieren die Werte, auch wenn man zu der Pyridinlg. eine Lsg. von Essigsäure fügte, stark in den verschiedenen Mitteln, ohne daß man zur Erklärung dieser Erscheinung eine elektrolitische Dissoziation des Acetats oder Unterschiede in der Lösungswärme des Acetats heranziehen könnte. Auch die chemische Natur der Lösungsmittel scheint keine Aufklärung über die Größe der Neutralisationswärme und über die Größe und das Zeichen der Lösungswärme des entstehenden Acetats geben zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1291—1309. August. [20/5.] Madison, Univ. of Wisconsin. Lab. of Physical Chemistry.) LEIMBACH.

**Otto Ruff** und **Otto Goecke**, *Über das Schmelzen und Verdampfen unserer sogenannten hochfeuerfesten Stoffe*. (Vortrag auf der Hauptvers. 9/6. 1911 in Stettin.) Vff. beschreiben zunächst eine Verbesserung des elektrischen Vakuumofens von RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1564; C. 1910. II. 181) und besprechen die Best. der Temp. mit dem WANNER'schen Pyrometer. *Schmelzpunkt von Gold* (auf Kohle) 1071° (2 mm Druck), *Mangan* (auf Kohle) 1247° (4 mm), *Chrom* (auf Kohle) 1514° (5 mm), *Platin* (auf Kohle) 1750° (2 mm), *Molybdän* (auf Kohle) 2110° (5 mm), *Iridium* (auf Kohle) 2225° (5 mm), *Wolfram* (auf Wolframpulver) ca. 2575° (5 mm), *Uranocarbide*,  $UC_2$  (auf  $UC_2$ ) 2425° (5 mm), *Vanadinocarbide*,  $V_4C_2$  (auf  $V_4C_2$ ), ca. 2750° (5 mm), *Eisenoxydul* (auf Pt) ca. 1419° (5 mm), *Eisenoxyduloxyd*,  $Fe_3O_4$  (auf Pt) 1538° (4 mm), *Eisenoxyd* (auf Pt) 1548° (unter Zers.; 4 mm), *Calciumoxyd* (in  $N_2$  auf CaO) 1995°, *Aluminiumoxyd* (in  $N_2$  auf  $Al_2O_3$ ) 2020°, *Chromoxyd* (in  $N_2$  auf  $ZrO_2$ ) 2059°, *Uranoxyd*,  $UO_2$  (in  $N_2$  auf  $UC_2$ ) 2176°, *Zirkondioxyd* (in  $N_2$ ; destilliert bei ca. 3 mm von ca. 1900° an) 2500°; als F. galt die Temp., bei der die Spitze der in Kegel geformten Substanz zu einem Tropfen zusammenschmolz.

*Aluminiumoxyd* siedet bei Atmosphärendruck erst weit oberhalb des F., beginnt bei 6 mm schon bei ca. 1690° zu sublimieren, lebhafter bei 1740°. — *Calciumoxyd* siedet bei Atmosphärendruck in der Nähe des F. (Sublimation begann schon bei 1742°), sublimiert bei 4 mm erst oberhalb 2100°. — *Magnesiumoxyd* ließ sich weder im Vakuum, noch bei Atmosphärendruck schmelzen, beginnt bei Atmosphärendruck schon bei 1805°, bei 6 mm erst bei ca. 2030° zu sublimieren; kleine Stückchen MgO zeigen unter Atmosphärendruck bei 2009° das LEIDENFROSTsche Phänomen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1459—65. 4/8. [15/6.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

## Anorganische Chemie.

**André Cotty**, *Spezifische Wärme des Wassers*. Die vom Vf. angewandte Methode besteht in der Einführung einer bekannten Menge W. in ein BUNSENSches Calorimeter bei verschiedenen, aber bekannten Temp. Man hat also die Temp. des W. im Augenblick seiner Einführung in die Bombe möglichst genau zu bestimmen und die Wärmemengen zu messen. Verwendet wurden jeweils etwa 10 g W. Die Best. der Temp. erfolgte auf thermoelektrischem Wege; die Arbeitsweise ist im Original durch 2 Figuren im Text erläutert. Gefunden, bezw. berechnet wurden als spezifische Wärmen des W. folgende Werte:

0°	2°	4°	6°	8°	10°	12°	14°	15°
1,0067	1,0055	1,0044	1,0034	1,0024	1,0016	1,0009	1,0002	1,0000
16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°	35°
0,9998	0,9995	0,9994	0,9995	0,9998	1,0003	1,0010	1,0019	1,005.

Aus den obigen Werten kann gefolgert werden, daß sich bei etwa 21° ein Minimum der spezifischen Wärme des W. befindet. Die Werte stimmen mit den Zahlen von BARTOLI und STRACCIATI überein. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 232—SS. Oktober.) DÜSTERBEHN.

**F. W. Bates**, *Einwirkung des Lichtes auf die Isolierung durch Schwefel*. Bei Verss. über die Ionisation der Luft im geschlossenen Gefäß bediente sich der Vf. eines Elektroskops, dessen Gestell für die Blätter auf einer Isolierunterlage mit Schwefel aufstand. Bei der Eichung des Instrumentes wurden nun große Unterschiede im Ausschlag konstatiert, welche mit der Intensität des auf die Isolierstütze fallenden Lichtes zusammenzuhängen schienen. In dieser Richtung angestellte, besondere Verss. zeigten dann, daß der Schwefel in Ggw. von Licht in schwachem Maße elektrizitätsleitend ist. Je intensiver die Belichtung, desto größer wird die Leitfähigkeit. Die Abschwächung infolge der Ionisation ist geringer als die infolge des Anwachsens der Leitfähigkeit von Schwefel, selbst wenn dieser nur dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt ist. Bei Messung kleiner Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit durch Schwefel isolierten App. ist daher auf Abhaltung des Lichtes vom Isoliermaterial Sorge zu tragen. Ebonit zeigt auch im starken Sonnenlicht nur ein schwaches Anwachsen der Leitfähigkeit, Bernstein überhaupt keines. (Le Radium 8. 312—13. August. [1/8.] Physik. Lab. Univ. Montreal.) BLOCH.

**Masumi Chikashigé**, *Metallographische und photochemische Untersuchungen über das System Schwefel und Tellur*. Die Resultate dieser Unters., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird, sind die folgenden: S u. Te bilden

keine Verb. untereinander. Der aus *telluriger Säure* durch *Schwefelwasserstoff* erhaltene Nd. besteht aus einem Gemisch von Te u. S; er wiegt aber ca. 1,4% weniger als berechnet. Es gibt zwei Reihen von Mischkrystallen; das Eutektikum besteht aus ihnen und liegt bei 7% Te und 109° (korr.). Der gesättigte Mischkrystall auf der Tellurseite enthält 2% S, und erfährt keine Umwandlung unterhalb des Erstarrungspunktes. Der geschmolzene  $\gamma$ -Schwefel löst Te bis zu etwa 20%, der geschmolzene  $\beta$ -Schwefel höchstens zu etwa 10%, der feste  $\beta$ -S nur zu 2%. Die  $\beta$ -Mischkrystalle wandeln sich durch große Kälte oder durch das Licht schnell in die  $\alpha$ -Krystalle um. Bei der  $\alpha$ -Form nimmt endlich die Löslichkeit des Tellurs ungefähr bis zu 0,5% ab. Lichtempfindlich sind die  $\beta$ -Krystalle mit 0,5 bis 2% Te. Die Strahlen von  $\lambda = 450$  üben die größte Lichtwrkg. auf die Mischkrystalle aus. Die Mischkrystalle mit weniger als 0,5% Te erleiden fast keinen Lichteinfluß; zu dieser Klasse gehört der japanische Rotschwefel.

Unter Benützung der obenerwähnten Daten stellt der Vf. die Regel fest, daß die Löslichkeit des Te in S immer größer sein wird in einer bei höheren Temp. stabilen Modifikation, als in der bei tieferen Temp. stabilen.

Auf eine Methode zur photochemischen Unters. derartiger Schmelzen u. Reguli unter Anwendung von Tusche sei besonders hingewiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 109—18. 22/9. [5/6.] Chem. Inst. Univ. Kyoto.)

BLOCH.

**William C. Moore**, *Über Königswasser (Aqua Regia)*. Vorläufige Mitteilung. Der Vf. suchte zu entscheiden, ob aus dem als Oxydationsmittel verwendeten Gemisch von verd.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{HCl}$ , dem *verd. Königswasser*, *Chlor freigemacht* wird. Die Rolle der  $\text{HCl}$  könnte einfach darin bestehen,  $\text{H}$ -Ionen zu liefern und die Oxydationswrkg. wesentlich nach dem Schema:  $4\text{H}^+ + \text{HNO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 3(+)$  verlaufen. Er behandelte zu diesem Zwecke (in orientierenden Verss.) verschiedene Sulfide ( $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ), sowie andere leicht oxydable Substanzen (Ferroin in Ferroammoniumsulfatlg. u. Ferrochlorid) mit einer Reihe von Gemischen von  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , mit  $\text{HNO}_3$  allein und mit  $\text{H}$ -Ionen, Nitrat und Chlorid und kam zu nachstehenden Ergebnis: Verd. Salpetersäure und verd. Gemische, welche Wasserstoff-, Nitrat- und Chloridionen enthalten, bewirken die Oxydation mancher Substanzen in unterschiedlichem Grad, selbst wenn die Endprodd. der beiden Oxydationswege sich nicht im Energiegehalt unterscheiden. Dieser Unterschied kann zurückzuführen sein a) auf den Einfluß von überschüssigen Wasserstoffionen, wenn Chloridionen abwesend sind und b) wenn Chloridionen vorhanden sind, auf eine mögliche katalytische Wrkg. dieses Ions. Das schlagendste Beispiel der Wrkg. der Chloridionen als katalytisches Agens zeigt sich bei der Oxydation von Ferrosalzen, wo es als negativer Katalysator wirkt, indem es die Oxydation hemmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1091—99. Juli. HAVEMEYER Lab. Columbia. Univ. New York.)

BLOCH.

**R. W. Wood**, *Die Resonanzspektra von Joddampf und ihre Zerstörung durch Gase der Heliumgruppe*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 261 u. 309; C. 1911. I. 788 u. 1273; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 13. 72; C. 1911. I. 1035.) Das Resonanzspektrum von *Jod* kann jetzt einem Auditorium mit Hilfe einer käuflichen Glasquecksilberlampe nach COOPER-HEWITT und eines kleinen Taschenspektroskops demonstriert werden. Statt Glaskugeln zur Aufnahme des Jods verwendet Vf. jetzt Glasröhren, die helleres Licht und weniger Störung durch Reflexion zeigen. Für die eigentlichen Unterss. im Laboratorium benutzt WOOD jetzt zwei Quarzquecksilberlampen der Westinghouse COOPER-HEWITT Co., deren Licht er mit Hilfe je einer Linse zwischen Lampe und Röhre und je eines Konkavspiegels hinter der Röhre konzentriert. Die durch die grüne und die durch die beiden gelben Linien erregten Resonanzspektren werden getrennt beobachtet, wobei die grüne Linie

durch Eosinlg., die gelben Linien durch Neodymchlorid abgeblendet werden. Das durch Gelb erregte Spektrum besteht aus 15 nahezu äquidistanten Doublets, zwei unterhalb und 12 oberhalb der erregenden Linien. Das durch Grün erregte Spektrum ist ein besonders gutes Beispiel eines Resonanzspektrums; 18 Linienpaare wurden gemessen. Die gesetzmäßige Abwechslung zwischen starken und schwachen Linien ist charakteristisch. Die früher angenommene Koinzidenz zwischen dem grünen und einem Teile des gelben Spektrums bestätigt sich bei der jetzt benutzten stärkeren Dispersion nicht. Die Wellenlängendifferenz der Linien eines Doublets wächst etwas nach dem roten Ende zu.

Die Abschwächung des Resonanz- zugunsten eines *Bandenspektrums*, die bei Ggw. von *Helium* (R. W. WOOD und J. FRANCK, Philos. Magazine [6] 21. 265; C. 1911. I. 788), nicht aber von  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  usw. eintritt, besteht auch bei anderen Gasen der *Heliumgruppe*. Bei *Neon* ist, auf gleiche Drucke der zugemischten Gase bezogen, das Resonanzspektrum relativ stärker als bei He. Dies stimmt zum Teil mit den Anschauungen von FRANCK und WOOD (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 13. 78; C. 1911. I. 1035) über die Beziehung zwischen der Affinität eines Gases für Elektronen und der Fähigkeit, Fluoreszenz zu zerstören, überein. In *Argon* (Mol.-Gew. 40) ist bei 6 mm Druck das Gesamtlicht weit schwächer als in Neon und He bei 10 mm, und das Resonanzspektrum ist stärker im Verhältnis zum Bandenspektrum als beim Neon (Mol.-Gew. 20) bei 10 mm. In *Krypton* (Mol.-Gew. 83) wird bei 1,7 mm Druck die Gesamtintensität des emittierten Lichtes auf die Hälfte ihres Wertes herabgedrückt und gehört praktisch vollständig dem Resonanzspektrum an wie bei  $H_2$  und den anderen gewöhnlichen Gasen. Bei *Xenon* (Mol.-Gew. 130) wird schon bei 1,5 mm Druck die Intensität auf ein Viertel reduziert, und keine Spur eines Bandenspektrums ist mehr vorhanden. Die Fähigkeit, das Bandenspektrum zu entwickeln, nimmt also mit steigendem Mol.-Gew. ab.

Wie bei Natriumdampf, so ist auch bei *Joddampf* das Licht des Resonanzspektrums polarisiert, wenn die Fluoreszenz durch monochromatisches, polarisiertes Licht erregt wird. Der polarisierte Anteil betrug bis zu 17%. Ggw. von He setzt ihn herab. Unterss. der Spektren mit einem Stufengitter können nur mit einem kühleren als dem üblichen Hg-Bogen ausgeführt werden, da die Linien in diesem nicht schmal genug sind. (Philos. Magazine [6] 22. 469—81. Okt.) BYK.

H. Ley und K. v. Engelhardt, *Über die Farbe der Jodlösungen*. Messungen der *Lichtabsorption durch Lösungen von Jod in Äthylalkohol*, welche Vff. im Anschluß an eine Unters. der Absorption und Fluoreszenz von Jodverb. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 1; C. 1910. II. 855) ausführten, hatten beträchtliche Abweichungen von den durch WAENTIG (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 513; C. 1910. I. 725), sowie durch CRYMBLE, STEWART, WRIGHT gefundenen Daten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1183; C. 1910. I. 1868) ergeben. Bei einer Nachprüfung wurden die früheren Angaben der Vff. bestätigt. Jod in A. besitzt nur ein tiefes Absorptionsband mit einem Maximum bei  $1/\lambda = \text{ca. } 2150$ . Bei  $1/\lambda = 2850$  liegt ein Absorptionsminimum; weiter nach Ultraviolett folgt ein Gebiet kontinuierlicher Absorption. Die abweichenden Ergebnisse der anderen Forscher sind darauf zurückzuführen, daß die alkoh. Jodlg. beim Stehen sich zers.

Bei den violetten *Lösungen des Jods in Hexan und Chloroform* liegt das Maximum der Absorption bei  $1/\lambda = \text{ca. } 2000$ . Im Ultravioletten zeigten sich einige beträchtliche Abweichungen vom BEERSchen Gesetz (Andeutung eines schwachen Absorptionsbandes bei  $1/\lambda = 3500$ , das bei wechselnden Konzentrationen sich bei nicht entsprechenden Schichtdicken zeigte). — *Ätherische Jodlösungen* liegen in ihrem Verhalten zwischen den braunen Lsgg. in A. und den violetten in Hexan u. Chlf. — Für die *Lösungen von Jod in Benzol* ist das BEER-

sche Gesetz gültig. Das Absorptionsmaximum liegt ebenfalls bei ca. 500  $\mu\mu$ . — In den braunen Jodlsgg. sieht Vf. im Anschluß an BECKMANN Lsgg. von Additionsprodd. des Jods mit Lösungsmittel. Bezüglich der Konstitution der violetten Lsgg. hält Vf. die Frage noch nicht für entschieden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 55—62. 24/8. [22/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**D. Balarew**, *Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure*. (I. Mitteilung.) (Vgl. S. 186.) Vf. löste reine Metaphosphorsäure,  $\text{HPO}_3$ , bei 0° in W. und ermittelte durch Titration mit NaOH und Phenolphthalein den Übergang in Orthophosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Vf., Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 266; C. **1910**. II. 1440). Die Hydratisierungsgeschwindigkeit steigt bis zu den konzentriertesten Lsgg. proportional der  $\text{HPO}_3$ -Konzentration. (Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 85—88. 24/8. [13/6.] Rustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

**Richard Zsigmondy**, *Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung*. Ultramkr. Beobachtungen des Vf. zeigten, daß der Bau des Kieselsäuregels im wesentlichen amkr. ist. Die BÜTCHLISCHE Wabenstruktur stellt keineswegs die wahre Struktur des Gels, sondern das Bild einer größeren Heterogenität der Anhäufung von Fl. in einem ganz von amkr. Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäure-Amikronen. Die amkr. Hohlräume müssen untereinander in Zusammenhang stehen. Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Capillargesetze für sehr feine Capillaren berechnet sich für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm der Durchmesser der Hohlräume im Kieselsäuregel zu ca. 5  $\mu\mu$ . Eine derartige Feinheit der Hohlräume steht mit den optischen Beobachtungen, dem Verhalten beim Durchtränken von Fll. u. der Verwendbarkeit als Ultrafilter im Einklang. Ferner lassen sich die Entwässerungs- u. Wiederwässerungsisothermen von VAN BEMMELEN leicht auf Grund der Annahme, daß die Verminderung der Dampfdruckspannung auf der Tensionsverminderung des W. in sehr kleinen Capillaren beruht, erklären. (Ztschr. f. anorg. Ch. **71**. 356—77. 10/S. [2/6.] Inst. f. anorg. Chemie.) GROSCHUFF.

**Fritz Lunkenheimer**, *Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum*. STARK und STEUBING haben im Widerspruch zu PASCHEN gefunden, daß die Intensitätsverhältnisse der Wasserstofflinien von der Geschwindigkeit der lichtemittierenden Teilchen abhängen (Ann. d. Physik [4] **26**. 918; C. **1908**. II. 1008). Zur Nachprüfung dieser bemerkenswerten Tatsache hat der Vf. subjektiv wie photographisch photometrische Messungen an Wasserstoffkanalstrahlen ausgeführt. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung bieten nur physikalisches Interesse. Es ergab sich, daß die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Linien nicht von der Geschwindigkeit der Strahlen, wohl aber vom Gasdruck abhängen. Diese Änderung bezieht sich in gleicher Weise auf die ruhenden wie auf die bewegten Intensitäten. (Ann. d. Physik [4] **36**. 134—52. 3/10. [3/7.] Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**Ernst Grave**, *Neue Untersuchungen über die Passivität von Metallen*. Vf. diskutiert zunächst die bisherigen Passivitätstheorien und teilt dann eigene Untersuchungen [teils nach dem Verf. von FREDENHAGEN (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 1; C. **1903**. I. 915), teils nach der POGGENDORFFSchen Kompensationsmethode] mit, welche sich eingehend mit dem Einfluß der in Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen auf die Ionenbildungsgeschwindigkeit, dem Einfluß von Wasserstoff-superoxyd, Ozon, Wasserstoff auf Eisen- und Nickelelektroden, dem Verhalten von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -,  $\text{PbO}_2$ -,  $\text{MnO}_2$ -, Pt-Elektroden, dem Übergang von passivem Chrom, Eisen, Nickel in den aktiven Zustand beschäftigen. Bei dem großen Umfang der Arbeit



kann nicht auf die einzelnen Versuche eingegangen werden, und es muß genügen, kurz auf die Ergebnisse hinzuweisen.

Der passive und aktive Zustand wird durch die im gewöhnlichen Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen nicht beeinflusst.  $H_2O_2$  u.  $O_3$  können Eisen und Nickel nicht passivieren, machen sie aber edler.  $H_2O_2$  wirkt auf ein passives Potential konservierend. Der Übergang des passiven Zustandes in den aktiven erfolgt anders als die Potentialabnahme bei einer Sauerstoffpolarisation (plötzlich statt allmählich). Durch Glühen in Luft,  $N_2$ , Vakuum werden Fe u. Ni passiv, u. zwar um so mehr (außer bei sehr hohen Temp., Weißglut), je höher die Temp. ist. Durch Glühen in  $H_2$  werden diese Metalle aktiv (bei sehr hoher Temp. sinkt das Potential wieder etwas). Molekularer Wasserstoff bei Zimmertemp. ändert das Potential von Fe u. Ni nicht, ionisierter aktiviert sie. Ionisierter Stickstoff passiviert Fe u. Ni. Beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand entweichen positive H-Ionen (ermittelt nach der Methode von ELSTER und GEITEL, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 97. 1175). Sättigt man Fe, resp. Ni mit H-Ionen, so nimmt die beim Glühen abgegebene Ladung stark zu. Bringt man an irgendeiner Stelle H-Ionen mit Fe in Berührung, so werden infolge Diffusion auch andere Stellen aktiviert.

Nach Ansicht des Vf. sind reines Fe und reines Ni passiv und werden nur durch die Anwesenheit des als Katalysator wirkenden H-Ions aktiviert. Auf Grund dieser Hypothese lassen sich alle bei der Passivierung und Aktivierung auftretenden Erscheinungen ungezwungen erklären. Passivierende Oxydationsmittel (z. B. konz.  $HNO_3$ ) setzen den Wasserstoffgehalt des Fe so weit herab, daß dieses infolge seiner geringen Ionenbildungsgeschwindigkeit sich wie eine unl. Elektrode verhält, und oxydieren den aus der Lsg. an Eisen entstehenden Wasserstoff rascher, als er vom Fe aufgenommen wird. Die eventuell am Eisen sich bildenden Oxydationsschichten spielen nach der Auffassung des Vf. nur eine sekundäre Rolle. SS. (abgesehen von oxydierenden), welche stark in Ionen zerfallen, aktivieren am leichtesten (HCl, HBr, HJ, während  $CH_3CO_2H$  eine mittlere Stellung einnimmt). Bei den verschiedenen Metallen hängt die Fähigkeit zur Passivierung von der Aufnahmefähigkeit für H<sup>+</sup> ab. Chrom läßt sich sehr leicht passivieren, weil H<sup>+</sup> nur in geringer Menge in das Metall eindringt; außerdem hat es ein edleres Potential als z. B. Fe (Halogenionen üben von allen passivierbaren Metallen auf Cr den geringsten Einfluß aus). Die katalytische Wrkg. der im Fe gel. H<sup>+</sup>-Ionen beruht nach Ansicht des Vf. darauf, daß sie als Kondensationskerne für Fe-At. dienen und dadurch die Auflösung erleichtern, ähnlich wie z. B. Luft das Verdampfen von siedendem W. erleichtert. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 513—76. 29/8. [22/6.] Münster i. W. Physik. Inst.)

GROSCHUFF.

Otto Ruff und Otto Goecke, *Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen*. Vf. bestimmten die Löslichkeit von Kohle in Eisen bei Temp. von 1220—2626°, indem sie Eisen (25—30 g) in kleinen Graphittiegeln in einem elektrischen Vakuumofen bei 2—10 mm Druck 10—20 Minuten auf bestimmte Temp. erhitzen, in Eiswasser fallen ließen und den Gehalt des abgeschreckten Eisens an Graphit und Gesamtkohlenstoff analytisch bestimmten. Bezüglich des Ofens u. der Ausführung der Temperaturmessung mit dem WANNERSchen Pyrometer muß auf das Original, sowie S. 1412 verwiesen werden. Während des Einschmelzens des Eisens im Vakuum findet stets ein von gel. Gasen herrührendes Spritzen statt. Die bei verschiedenen Vers. für den Gehalt an Gesamtkohlenstoff gefundenen Werte stimmten untereinander ausgezeichnet überein und ergaben eine Kurve BDHJ (vgl. Fig. 41 des folg. Ref.) mit einem bei der der Formel  $Fe_3C$  entsprechenden Zus. gelegenen Knick D und einem bei der Zus.  $Fe_2C$  gelegenen Maximum H. Der gefundene

Graphitgehalt (3,31% bei H, 2,41% bei D, 0,64% bei 1220°) war trotz des Abschreckens noch ziemlich groß und folgte der Größe nach im ganzen dem Gehalt an Gesamtkohlenstoff. Die Schlitze zeigten Graphitanlagerungen nach Oktaedersflächen und als Grundgefüge das sogen. metastabile Eutektikum. (Metallurgie 8. 417—21. 22/7. [5/4.] Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Otto Ruff, *Über das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenstoffs in Eisen (vgl. vorst. Ref.) gestatten eine wesentliche Erweiterung des Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramms. In Fig. 41 bedeutet die Kurve OS die Umwandlung von  $\gamma$ -Fe in  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Fe nach GOERENS und MEYER (Metallurgie 7. 307; C. 1910. II. 421), S, E<sub>1</sub> die Löslichkeit von Carbid

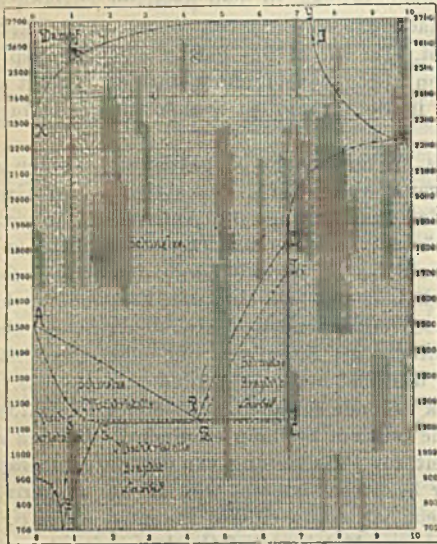
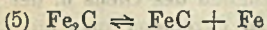


Fig. 41.

in  $\gamma$ -Fe nach HEYN, sowie GUTOWSKY (Metallurgie 6. 734; C. 1910. I. 507), SE und EA die Löslichkeit von Kohlenstoff in  $\gamma$ -Fe nach RUEE u. ILJIN (Metallurgie 8. 98; C. 1911. I. 1108), bezw. GOERENS u. MEYER (l. c.), AB die Löslichkeit von  $\gamma$ -Fe-Mischkristallen in fl. Fe nach GUTOWSKY, sowie WÜST (Metallurgie 6. 512; C. 1909. II. 1041), EBC die eutektische Linie für Graphit + Mischkristalle nach GUTOWSKY, E<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub> die metastabile eutektische Linie für Carbid + Mischkristalle, BDHJ die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen nach RUFF und GOECKE (vgl. vorst. Ref.), JY die Verlängerung der letzteren Kurve. Die Form der Kurve BDHJ erscheint auffällig, da auf der ganzen Linie Graphit den Bodenkörper bildet. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß bei BD die Schmelze im wesentlichen aus undissoziiertem

Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  (vom Vf. *Triferrocarbid* genannt) und Fe, bei D aus reinem  $\text{Fe}_3\text{C}$  besteht. Bei D findet beim Erhitzen eine endotherme Rk.  $2\text{Fe}_3\text{C} + \text{C} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{C}$  statt. Die Rk.  $3\text{Fe} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$  muß mindestens oberhalb 700° ebenfalls endotherm sein (B. von Temperkohle). Bei DH enthält die Schmelze das Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  (*Diferrocarbid*), welches in der Schmelze schon unterhalb H allmählich dissoziiert. Bei raschem Erhitzen über H hinaus beobachtet man eine plötzliche Dampfbw., bei langsamem nicht, sondern nur eine Ausscheidung von Graphit in Form von Garschaum. Vf. nimmt deshalb weiter an, daß die Dissoziation  $\text{Fe}_3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{C}$  in der Schmelze in zwei Stufen:



erfolgt, derart, daß die Rk. (5) bei raschem Erhitzen schneller, bei langsamem ebenso schnell wie Rk. (6) erfolgt, und ferner, daß FeC eine bedeutende Dampftension besitzt. Reines Eisen sd. im Magnesiatiegel bei 10 mm Druck etwas über 2000° (Rk. mit  $\text{MgO}$ ?), zwischen Eisenelektroden bei Atmosphärendruck bei ca. 2300°, wonach Vf. für den *Siedepunkt des Eisens* bei 10 mm ca. 2220° annimmt. An

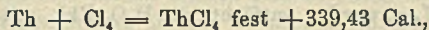
Kohle gesättigte Eisenslg. sd. bei 10 mm bei 2750°. In Fig. 41 ist die Siedelinie des kohlehaltigen Eisens durch XYZ dargestellt.

Beim Abschrecken der an Graphit gesättigten Schmelzen reichert sich die Schmelze stärker an Carbid an, als dem Gleichgewicht Graphit + Eisen  $\rightleftharpoons$  Carbid entspricht, infolge der Verlangsamung der Rk. beim Abkühlen. Schließlich wird die Kurve der Sättigung an Carbid (in Fig. 41 mit B<sub>1</sub>D<sub>1</sub> bezeichnet) überschritten und auch Carbid abgeschieden. Dementsprechend unterscheidet Vf. bei der Abkühlung vier Perioden: 1. Zeit bis zur Erreichung der Gleichgewichtskurve, 2. Zeit des Verweilens zwischen dieser und der Sättigungskurve für Carbid, 3. Zeit der Erstarrung des Carbideutektikums, 4. Nachperiode, Abkühlung des festen Systems. Die Menge des Carbids wird bestimmt in erster Linie durch die Zerfallsgeschwindigkeit des Carbids und den Abstand der Sättigungskurve desselben von der Gleichgewichtskurve, in zweiter Linie von der Erstarrungsgeschwindigkeit. In der festen Phase ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Carbids wesentlich kleiner als in der fl. Zuletzt gibt Vf. Berechnungen des Graphit-Carbidgehaltes der bei der Erstarrung von Fe-C-Legierungen sich ergebenden Reguli. Gänzlich unterbleiben kann die Graphitbildung während der Erstarrung nur dann, wenn die Schmelze keinen höheren Carbidgehalt hat, als ihn die sich ausscheidenden Mischkristalle (gesättigt 1,7% C = 25,5% Carbid; gelegentlich scheint auch ein höherer Gehalt infolge Übersättigung möglich) haben. (Metallurgie 8. 456—64. 8/8. 497—508. 22/8. Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ed. Chauvenet, *Beitrag zur Kenntnis der Halogen- und Oxyhalogenderivate des Thoriums*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences s. C. 1908. II. 22. 1095; 1909. I. 134; II. 110. 179. 1311; 1910. I. 1489; II. 1027; 1911. I. 706; II. 265. 513.) Nachzutragen ist folgendes. I. Darstellung des metallischen Thoriums. Durch Reduktion von wasserfreiem ThCl<sub>4</sub> mittels Na in einer eisernen Röhre erhielt Vf. bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln ein *metallisches Thorium*, welches 3,5—8% ThO<sub>2</sub> enthält. Dieses Prod. bildet ein schwarzes Pulver, welches sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft und im O nicht oxydiert, beim Reiben in der Kälte oder beim Erhitzen an der Luft auf 60° spontan Feuer fängt. Unter 25 Atm. Druck oxydiert sich das Metall im O in der Kälte oberflächlich, in schm. KClO<sub>3</sub> verbrennt es mit leuchtender Flamme. Von Chlor wird das Metall in der Kälte nur langsam unter B. von ThCl<sub>4</sub> angegriffen.

II. Wasserhaltige Thoriumoxyfluoride und -fluoride. Das durch Fällen einer Thoriumnitratlg. mit AgF erhaltliche gelatinöse Thoriumfluorid von CHYDÉNIUS geht auf Tonplatten bei gewöhnlicher Temp. in das Hydrat ThF<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, an trockener Luft oder im Vakuum in das Hydrat ThF<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O über. Letzteres Hydrat verliert bei 100° in einem trockenen H-Strom weitere 2 Mol. W. unter B. des Hydrats ThF<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Gegen 250° verwandeln sich die vorstehenden Hydrate im H- oder HF-Strom in das wasserhaltige Oxyfluorid, Th(OH)F<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

III. Wasserfreies Thoriumchlorid. Eine weitere Darstellungsweise von *wasserfreiem Thoriumchlorid* besteht darin, das ThOCl<sub>2</sub> auf Rotglut zu erhitzen, wobei dasselbe in ThO<sub>2</sub> und ThCl<sub>4</sub> zerfällt. Bildungswärme des ThCl<sub>4</sub>:



für 1 Chlor +84,86 Cal. — Wasserhaltige Thoriumoxychloride und -chloride. Lösungswärme des ThOCl<sub>2</sub> +28,15 Cal. — Verbindungen des Thoriumchlorids mit NH<sub>3</sub>. Wird das Thoriumimid in einem NH<sub>3</sub>- oder H-Strom auf lebhaftes Rotglut erhitzt, so entsteht *Thoriumnitrid*, Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, in Form eines grauen Pulvers.

IV. Wasserhaltige Thoriumoxyjodide und -jodide. Das beim Eindampfen einer Lsg. von Thoriumhydrat in HJ entstehende Thoriumoxyjodid,  $\text{Th}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , von ROSENHEIM, Lösungswärme  $+8,44$  Cal., ist sehr lichtempfindlich. An trockener Luft geht es langsam in  $\text{Th}(\text{OH})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (oder  $\text{ThO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ), sehr zerfließliche M., Lösungswärme  $+10,03$  Cal., über, welches sich seinerseits in einem H-Strom bei  $50^\circ$  in  $\text{ThO}_2$ , weißer, am Licht sich rasch gelb färbender Körper, Lösungswärme  $+21,53$  Cal., verwandelt.

V. Thoroxyd und Thoriumhydrate. Verbrennungswärme des metallischen Th  $+330$  Cal. — Zur Darst. eines nicht polymerisierten Thoriumhydrats,  $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , fällt Vf. eine Lsg. von Thoriumnitrat mit  $\text{NH}_3$  und wusch das Hydrat mit k. W. unter Ausschluß der  $\text{CO}_2$  der Luft aus. Dieses Hydrat geht an trockener Luft in die Verb.  $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ , im Vakuum in das Hydrat  $\text{Th}(\text{OH})_4$  über. Beim Trocknen auf dem Wasserbade im H-Strom liefert das gelatinöse Hydrat,  $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ein Hydrat von derselben Zus.  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , welches aber bereits polymerisiert ist. Bei  $175^\circ$  geht das gelatinöse Hydrat in die Verb.  $\text{ThO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (oder  $\text{H}_2\text{ThO}_3$ ), auch *Metathorsäure* genannt, über, welche sich aber mit KOH nicht vereinigt. Bei  $200^\circ$  liefert das gelatinöse Hydrat die Verb.  $(\text{ThO}_2)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bei  $430^\circ$  das wasserfreie Thoroxyd,  $\text{ThO}_2$ , welches bei  $460^\circ$  kurz, aber deutlich grünlich aufleuchtet, wobei offenbar das  $\text{ThO}_2$  in ein höher kondensiertes Prod. von gleicher prozentualer Zus. übergeht. Beim Auflösen dieser Hydrate in verd. HCl (3,59 Mol. HCl pro l) wurden folgende Lösungswärmen beobachtet:  $\text{ThO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ , ll.,  $+36,23$  Cal.,  $\text{Th}(\text{OH})_4$  (im Vakuum dargestellt), l.,  $+39,1$  Cal.,  $\text{Th}(\text{OH})_4$  (bei  $95^\circ$  erhalten), langsam l.,  $+50,20$  Cal. Bei den übrigen Hydraten, bezw. Oxyden ließ sich die Best. wegen der Schwer-, bezw. Unlöslichkeit der Verbb. in der verd. HCl nicht ausführen.

VI. Radioaktivität der Halogen- und Oxyhalogenderivate des Th. Die Radioaktivitätskurven der verschiedenen Thoriumverbb. nähern sich derjenigen des Th und fallen bei genügend geringen Substanzmengen mit derselben zusammen. Es folgt hieraus, daß die Radioaktivität des Th eine atomistische Eigenschaft ist, wie dies von Frau CURIE bereits für das Ra und U erwiesen worden ist. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 425—90. August.) DÜSTERBEHN.

C. Tubandt und W. Riedel, *Über Superoxyde*. Gewöhnliches, durch Oxydation von Nickelhydroxydul mit Hypobromit gewonnenes *Nickelsuperoxyd* gibt die Rk. der echten Superoxyde, d. h. es bildet bei der Umsetzung mit Säuren *Wasserstoffperoxyd* (TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1516; C. 1909. I. 1967). Diesem Superoxyd stellen PELLINI, MENEGHINI (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 178; C. 1909. I. 14) die grüne Verb.  $\text{NiO}_2$ , aq. als echtes Peroxyd des Ni gegenüber, so daß hier von einem Metalloxyd zwei Isomere ( $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \ll \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und  $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) existieren würden.

Wenn beide Verbb. mit SS.  $\text{H}_2\text{O}_2$  geben, so wäre zwischen ihnen kein charakteristischer Unterschied vorhanden und damit auch kein Grund, sie als Isomere zu betrachten, es sei denn, daß das schwarze Peroxyd wirklich (TANATAR)  $\text{H}_2\text{O}_2$  neu zu bilden vermag (nicht abzuspalten, wie die echten Peroxyde). — Bei ihrer Untergelangen Vf. zu wesentlich anderen Ergebnissen als TANATAR. Versetzt man  $\text{NiO}_2$  in W. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so scheidet die Lsg. aus KJ Jod ab, und kleine Mengen verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. werden entfärbt; die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Rkk. mit  $\text{TiO}_2$  u. mit  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  und Ä. gelingen dagegen nicht. Es scheint demnach, daß die erstangeführten Rkk. nicht auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern auf Perschwefelsäure, bezw. CAROSCHE S. zurückzuführen sind. Hierfür spricht, daß die Jodausscheidung selbst bei noch weiterer Verdünnung der Lsgg. fast augenblicklich erfolgt, während  $\text{H}_2\text{O}_2$  in so starker Verdünnung mit HJ verhältnismäßig langsam reagiert. Eine Umsetzung mit  $\text{KMnO}_4$  findet nicht statt; vielmehr wird dieses durch die grüne Farbe der Lsg. verdeckt.

In größerer Menge als bei der Umsetzung mit  $H_2SO_4$  erhält man nach TANATAR  $H_2O_2$ , wenn man  $NiO_2$  auf *Cyanwasserstoffsäure* in Ggw. von KCN einwirken läßt; hier gelingt die Rk. mit  $TiO_2$  stets. Wie die Vf. zeigen, verdankt jedoch in diesem Falle das  $H_2O_2$  nicht dem  $NiO_2$  seine Entstehung, sondern wird erst nach dessen Umsetzung mit HCN durch die autoxydierende Wrkg. der entstandenen komplexen Nickelyanverb. gebildet. Es läßt sich experimentell feststellen, daß das  $H_2O_2$  nicht bei der Umsetzung von  $NiO_2$  mit HCN und KCN, sondern erst später, nach der Zerstörung des größten Teiles des Nickelyancomplexes entsteht. Die autoxydierende Wrkg. des Nickelhydroxyduls ist seit langem bekannt; feuchtes Ni-Hydroxydul erlangt z. B. beim Stehen an der Luft die Fähigkeit, Jod in Freiheit zu setzen. — In den sauren, noch reichliche Mengen der komplexen Nickelyanwasserstoffsäure enthaltenden Lsgg., die keine deutliche Rk. mit Ti geben, liefern diese sofort kräftig, wenn man einige Tropfen  $KMnO_4$ -Lsg. hinzufügt. Es wird also hier in saurer Lsg. unter Vermittelung der Nickelyanwasserstoffsäure aus Permanganat  $H_2O_2$  erzeugt. Verstärkt wird die Rk. noch, wenn man der Lsg. das Ti vor Zusatz des  $KMnO_4$  hinzufügt. Hieraus ergibt sich, daß der Permanganatverbrauch der nach TANATAR erhaltenen Lsgg. nicht ausschließlich dem  $H_2O_2$  zugeschrieben werden kann; freie *Nickelyanwasserstoffsäure* entfärbt  $KMnO_4$ -Lsg. sehr rasch (im Gegensatz zu HCN). Durch die Ggw. von Ti wird die Oxydation der Nickelyanwasserstoffsäure erheblich beschleunigt. — Nach diesen Ergebnissen besteht kein Grund, eine B. von  $H_2O_2$  aus Nickelperoxyd anzunehmen und damit dem letzteren eine Sonderstellung unter den unechten Peroxyden einzuräumen. Damit ist aber TANATARS Ansicht über die Konstitution der echten u. unechten Peroxyde die wichtigste experimentelle Grundlage entzogen, dagegen die fundamentale Verschiedenheit des gewöhnlichen, schwarzen  $NiO_2$  von dem grünen  $NiO_2$  sichergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2565—70. 30/9. [29/7.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Tubandt und W. Riedel, *Das Nickelsuperoxyd, besonders sein Verhalten bei der Salzbildung.* (Vgl. TUBANDT, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 366; C. 1905. I. 1631.) Bei Verss., zu einem einwandfreien Nachweis der Existenz dreiwertigen Nickels zu gelangen, ist es wohl gelungen, auf verschiedenen Wegen eine Reihe von teils ziemlich beständigen, meist schön dunkelrot gefärbten Lsgg. darzustellen, die sich aber nur als *kolloidale Lsgg. von Nickelsuperoxyd* entpuppten, zu deren B. das Superoxyd namentlich bei Gegenwart schwacher SS. eine ausgesprochene Neigung hat.

Bei der Einw. chemischer Oxydationsmittel auf Nickeloverbb. entstehen, soweit eine solche Einw. bei Abwesenheit von freiem Alkali überhaupt stattfindet, stets nur schwarze Ndd. von Nickelsuperoxyd. Wirkt auf eine konz., mit Nickelsalz versetzte und auf 0° abgekühlte Lsg. von  $KHCO_3$  ca. 10%ig. Ozon ein, so kann eine unbeständige, tiefrote kolloidale Lsg. des Superoxyds entstehen, das nach einiger Zeit teils von  $CO_2$  unter Reduktion gelöst, teils präzipitiert wird. Auch gewöhnlicher Sauerstoff kann oxydierend auf Ni-Verbb. wirken (vgl. auch vorstehendes Referat).

*Nickelsuperoxyd löst sich in den meisten Säuren* rasch unter gleichzeitiger Reduktion. Die Ansicht BENEDICTS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 171; C. 1906. I. 1323), daß man auf diese Weise *Nickeliacetat*, bezw. *Nickelsulfat* erhalten könne, teilen die Vf. nicht. Die Unters. der Lsg. des vermeintlichen Acetats im Ultramikroskop zeigte, daß es sich um nichts Anderes als eine Suspension grober Teilchen von Nickelsuperoxyd handelt. Das Gleiche gilt wahrscheinlich von den Verss. von NAG (Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 16; C. 96. II. 863), welcher Nickelcarbonat mit Na-Acetat u. Brom behandelte. Solche Lsgg. bilden sich nicht nur mit konz.,

sondern auch mit verd. Essigsäure, mit Essigsäure + Na-Acetatlg. und anderen schwachen Säuren, Weinsäure, Citronensäure usw., in besonders haltbarer u. klarer Form aber mit verdünnter Phosphorsäure (Ortho- u. Metasäure). Mit konzentrierten Lsgg. von Phosphorsäure erhaltene grüne Lsg. zeigen starke Oxydationswrkg.; sie machen aus Kaliumhalogeniden die Halogene frei. Zweifellos enthalten diese Lsgg. die *Phosphormonopersäure* von SCHMIDLIN und MASSINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1162; C. 1910. I. 1919); doch gelang es bisher nicht, mit diesen Lsgg. sicher die Oxydation von Mangansalzen zu Permangansäure zu bewirken. — Die von BENEDICT beobachteten Rkk. seiner Nickelisulfatlg. (aus Nickelsuperoxyd u. konz.  $\text{KHSO}_4$ -Lsg.) sind nichts Anderes als Rkk. der *Caroschen Säure*; die Rotfärbung des Endfiltrates und die Ausscheidung des ziegelroten Pulvers oder rotgefärbter Krystalle aber sind auf die B. höher oxydierter Manganverbb. (je nach der vorhandenen Menge Mn Permangansäure oder Mangansulfat) zurückzuführen. Diese Färbungen werden von so geringen Mengen von Mn bewirkt, daß man sie direkt als Methoden zum *Nachweis kleinster Mengen von Mangan neben sehr viel Nickel* verwenden kann. Doch ist das Auftreten dieser Erscheinungen an eine ziemlich eng begrenzte Konz. der Kaliumhydrosulfatlg. gebunden. — Zum *Nachweis des Mangans* versetzt man die Mn-haltige Lsg. mit frisch gefälltem oder trockenem Nickelsuperoxyd, dann mit einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , worauf augenblicklich die intensive Rotfärbung der Permangansäure auftritt. Langsamer verläuft die Rk. in der Kälte (mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Kleine Spuren von Permangansäure, welche durch die graue Nickelfarbe verdeckt werden, kann man mittels des Spektroskops erkennen. Auch bei Ggw. großer Mengen Chlorwasserstoff können nicht zu kleine Mengen Mn noch deutlich erkannt werden. — Mit wenig Mn gibt Nickelsuperoxyd auch in salpetersaurer Lsg. die Permanganatr., weniger empfindlich ist die Rk. in phosphorsaurer Lsg. — Auch mit Lsgg. der SS. in absolutem A. erhält man aus Nickelsuperoxyd bei Kühlung mit fester  $\text{CO}_2$  tiefrote, gut filtrierbare Lsgg., die wohl wieder nichts Anderes sind, als kolloidales Nickelsuperoxyd; bei gewöhnlicher Temp. aber verschwindet das Superoxyd rasch unter B. von Nickelosulfat u. Oxydation des Alkohols zu Aldehyd.

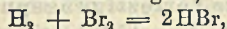
Elektrolytische Oxydation von Nickelverbindungen. (Vgl. auch die Dissertation von O. FRITZE, Halle 1909.) Bei der Elektrolyse cyankalischer, mit etwas freiem Alkali versetzter Ni-Lsgg. färbt sich die Kathodenfl. intensiv rot, wahrscheinlich infolge B. des *Nickelsuboxyds*  $\text{Ni}_2\text{O}$ . Elektrolysiert man mit einem Ni-Salz versetzte, auf  $0^\circ$  abgekühlte, konz. Lsgg. von Kaliumdicarbonat zwischen Platinelektroden (Drahtnetz), so erhält man rote, leicht zersetzliche Lösungen von starkem Oxydationsvermögen, die durch Reduktionsmittel oder schwaches Erwärmen momentan entfärbt werden; starke Laugen fällen schwarzes Oxyd. (Oft treten bei der Elektrolyse am Ampèremeter und Voltmeter starke periodische Schwankungen auf, wohl durch die abwechselnde B. u. Wiederauflösung einer Superoxydschicht auf der Anode hervorgerufen.) Dieselben Lsgg. mit noch geringerem Ni-Gehalt kann man auch durch anodische Auflösung von Ni-Elektroden in reiner konz. Kaliumdicarbonatlg. erhalten. Verhindert man bei der Elektrolyse in Alkalicarbonatlg. durch fortgesetzte Erneuerung des Elektrolyten die B. von Dicarbonat an der Anode nach Möglichkeit, so erscheint das Ni vollkommen unangreifbar; in starken Lsgg. von reinem KOH oder NaOH wird es (vgl. auch RIESENFELD, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 621; C. 1906. II. 1032) jedoch merklich angegriffen. Die frühere Ansicht, daß die roten Dicarbonatlgg. ein komplexes Nickelisalz enthalten, werden nun dahin geändert, daß auch hier nur eine kolloidale Lsg. von Nickelsuperoxyd vorliegt.

Alle Verss., aus den verschiedenen roten Lsgg. eine Verbindung höherwertigen Nickels zu isolieren, blieben also ergebnislos. Die Existenz eines Nickelisalzes ist

bisher weder als erwiesen, noch als wahrscheinlich zu betrachten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 219—32. 22/9. [19/8.] Chem. Inst. Univ. Halle.) BLOCH.

**Herchfinkel**, *Versuche zur Darstellung von metallischem Radium*. Der Vf. hat die von EBLER angestellten Verss. (vgl. EBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2613; C. 1910. II. 1526) mit einem 1 mg-Radium enthaltenden Radium-Bariumbromid (11 mg) wiederholt. Er erhielt aber nur ein sehr verunreinigtes Metall. Auch das reine Bariumsals der Stickstoffwasserstoffsäure gibt bei der Zers. kein reines metallisches Barium. Vielleicht war für die B. des von EBLER beobachteten Metallüberzugs die minimale Menge der angewandten Substanz günstig. Der Vf. hält die EBLERSche Methode für sehr unbequem, zumal, da es wohl unmöglich sein dürfte, Radiumazid herzustellen, das sich sicher unter dem Einflusse seiner eigenen Strahlung zers. (Le Radium 8. 299—301. August. [1/8.] Paris. Univ. Lab. CURIE.) BUGGE.

**S. C. Lind**, *Über einige chemische Wirkungen der Radiumstrahlen*. Der Vf. ließ die Strahlung von 200 mg  $\text{RaCl}_2$ , das sich in einem dünnwandigen (0,5 mm) Glasgefäß und in einer Aluminiumkapsel (0,3 mm) befand, auf gasförmigen Bromwasserstoff bei  $\frac{2}{3}$  Atmosphären einwirken. Eine merkbare Zers. konnte nach der gewöhnlichen colorimetrischen Methode nach 37 Tagen nicht nachgewiesen werden. Unter gleichen Bedingungen wurde bei der Einw. der durchdringenden Strahlen auf Brom ( $\frac{1}{3}$  Atmosphäre) und Wasserstoff ( $\frac{1}{3}$  Atmosphäre) eine nennenswerte Vereinigung beider Gase nach 37 Tagen nicht beobachtet. Die Einw. von Radiumemanation auf das System  $\text{H}_2$ — $\text{Br}_2$  ergab nach 14 Tagen einen meßbaren Betrag (2,6%) HBr. Die Zers. von Bromwasserstoff durch Emanation (pro cem die im Gleichgewicht mit 1 mg Ra befindliche Menge) ist so geringfügig, daß sie erst nach mehreren Wochen merkbar wird. Offenbar ist es nicht möglich, wenn man von einer bestimmten Menge Emanation ausgeht, in dem System:



einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, da die Abnahme der Emanation rascher erfolgt als die chemische Rk. Auch bei höherer Temp. beschleunigt die Ggw. von Emanation die an und für sich bei erhöhter Temp. rascher als bei gewöhnlicher Temp. verlaufende Rk. der Vereinigung von H und Br nicht. Dagegen steigert z. B. Licht die Geschwindigkeit der Rk. bei 25° bedeutend. Die Zers. von wasserfreiem, flüssigem Bromwasserstoff wird durch die Wrkg. der Emanation beschleunigt: nach 14 Tagen waren von 1,4029 g HBr 0,0367 g Br in Freiheit gesetzt, wovon 0,0328 g auf Rechnung der Emanation zu setzen sind. Bei dieser Rk. werden etwa 3,5% der Totalenergie der Emanation (unter Zugrundelegung des calorischen Effektes) chemisch umgesetzt.

Wässrige Lösungen von Bromwasserstoffsäure werden durch Emanation sehr rasch zers. Dasselbe gilt für wss. Lsgg. von Kaliumjodid. Eine neutrale Lsg., die 40% KJ enthält, wird schneller zers., als eine 10%ig. Lsg. Die Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit erfolgt aber nicht proportional der Zunahme der Konzentration. Bezüglich des Mechanismus der Rk. deutet dies darauf hin, daß diese Rk. nicht ausschließlich in einer direkten Zers. des Salzes besteht, sondern daß nebenher auch eine sekundäre Rk. verläuft, bei der die B. von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser hinzukommt. (Le Radium 8. 289—92. August. [20/6.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

**W. Herz**, *Gleichgewichte bei Bleicarbonatfällungen*. (Vgl. S. 349.) Vf. schüttelte Bleisalze ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) mit überschüssiger Natriumcarbonatlsg. bei 25° bis zur Einstellung des Gleichgewichts u. bestimmte den Gehalt der Lsg. an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Für die Gleichgewichtskonstante  $\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaBr}]^2}$  wurden bei verschiedenen Verss. die Werte  $3,5 \cdot 10^{-4}$  und  $2,7 \cdot 10^{-4}$ , für  $\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaCl}]^2}$   $1,2 \cdot 10^{-4}$  und  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , für  $1,2 \cdot 10^{-2}$  und (in drei Fällen)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  gefunden. Aus der letztgenannten Konstante folgt  $\frac{[\text{PbCO}_3]}{[\text{PbSO}_4]} = 0,1$ ; aus der Löslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  (0,126 Millimol im Liter) und der des  $\text{PbCO}_3$  (etwa 0,01 Millimol) würde sich der Wert 0,09 ergeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 106—8. 24/8. [25/7.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**Henrik Wegelius**, *Eine Methode zur Ermittlung der Einheitlichkeit, resp. der Phasenzahl einer Substanz. Anwendung auf Silberquecksilberjodid.* Vf. schüttelte festes  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$ , dem mehr oder weniger festes  $\text{HgJ}_2$  zugemischt war, im Thermostaten bei  $60,3 \pm 0,1^\circ$  mit wss. KJ-Lsgg. und bestimmte den Gehalt der Lsg. an Hg nach der Methode von WEGELIUS und KILPI (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 413; C. 1909. I. 1197) und den an J nach der Methode von KOHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 109; C. 1908. II. 848; Ggw. von AgJ übt auf die Genauigkeit keinen Einfluß aus). Bei den ausgeführten Verss. wurde die Sättigungsgrenze für reines  $\text{HgJ}_2$  nicht erreicht. Da andererseits auch keine Funktionsbeziehung zwischen dem  $\text{HgJ}_2$ - u. KJ-Gehalt aufgefunden wurde, so hat das System in bezug auf die Zus. der Lsg. zwei Freiheiten und kann daher nur eine feste Phase haben. Das Doppelsalz  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  muß daher auch oberhalb der Temp. der Farbenänderung (ca.  $50^\circ$ ) einheitlich sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 587—90. 29/8. [26/5.] Helsingfors.) GROSCHUFF.

**C. Sandonnini und G. Scarpa**, *Thermische Analyse binärer Mischungen der Chloride der zweiwertigen Metalle.* (Vgl. SS. 13, 351, 434.) Von Paaren zweiwertiger Metalle wurden untersucht:  $\text{SnCl}_2$ — $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ — $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ — $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ — $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ — $\text{PbCl}_2$ . Der unbekannte Verfestigungspunkt von  $\text{MnCl}_2$  wurde an dem im HCl-Strom anhydrierten Salz zu  $650^\circ$  bestimmt. Zinnchlorür mit Bleichlorid gibt Mischkristalle in allen Verhältnissen, ebenso Cadmiumchlorid mit Manganchlorür. Cadmiumchlorid und Zinnchlorür geben ein einfaches Eutektikum, ebenso die beiden letzten Metallpaare. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 61—68. 16/7. Padua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

**Wilhelm Prandtl und Hermann Manz**, *Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.* Anschließend an frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2602; C. 1910. II. 1650) haben Vf. das Verhalten von  $\text{CaF}_2$  zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei Rotglut näher untersucht. Erhitzt man Gemenge von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaF}_2$  im offenen Platintiegel längere Zeit auf Rotglut, so verflüchtigt sich, je nach dem Verhältnis  $\text{CaF}_2$ : $\text{V}_2\text{O}_5$  12—30%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ist der Tiegel bedeckt, so setzen sich an der Innenseite des Deckels glänzende, nadelförmige Krystalle fest, welche in der Hitze dunkelbraunrot, nach dem Erkalten gelb gefärbt sind. Sie bestehen aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ , schm. bei Rotglut, sind beim Glühen nicht flüchtig und erleiden beim Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Gewichtsveränderung. Die kristallographische Unters. dieser Krystalle, wie der aus dem Schmelzfluß gewonnenen, wurde von H. STEINMETZ ausgeführt. Beide Präparate bilden rechtwinklig umgrenzte, längliche Plättchen von sehr vollkommener Spaltbarkeit; sie unterscheiden sich nur durch die Plättchendicke und entsprechen nicht verschiedenen Modifikationen. Der Farbwechsel beim Erhitzen beruht nicht auf einer Umwandlung, sondern auf einer starken Veränderung der Lichtabsorption mit der Temperatur.

Anscheinend ist die Sublimation des Vanadinpentoxyds aus dem Gemisch mit



$\text{CaF}_2$  auf die intermediäre B. eines flüchtigen Vanadinfluorids oder -oxyfluorids zurückzuführen, welches dann durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Luft in  $\text{V}_2\text{O}_5$  und HF zerlegt wird. — Erhitzt man in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Porzellanschiffchen ein scharf getrocknetes Gemenge von  $1\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{CaF}_2$  unter Darüberleiten eines trockenen Luftstromes, so verflüchtigt sich Vanadin, und es bildet sich am Glase ein braunes bis dunkelgrünes Sublimat; das Glasrohr wird unter Entw. von Siliciumfluorid stark angegriffen. Gleiche Erscheinungen zeigen sich, wenn man das Erhitzen im  $\text{N}_2$ -Strom vornimmt. — Wird die Rk. in einer Platinapparatur vorgenommen u. leitet man die entweichenden Gase durch paraffinierte Waschflaschen mit W. oder Sodalg., so erhält man im kalten Teil des Rohres ein fast farbloses, sehr zerfließliches Sublimat, das stark nach HF riecht, und dessen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Lsg. (ebenso wie der Inhalt der Waschflaschen)  $\text{KMnO}_4$  entfärbt, also vierwertiges Vanadin enthält. Das Vorliegen einer einheitlichen Verb. konnte nicht festgestellt werden; vielleicht handelt es sich um ein Gemenge von  $\text{VOF}_3$ ,  $\text{VOF}_2$  u. fluorärmeren Oxyfluoriden. Wahrscheinlich entsteht bei der Reaktion freies Fluor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2582—85. 23/9. [12/8.] München. Chem. Lab. d. K. Bayr. Akad. d. Wiss.) JOST.

W. Guertler, *Metallographie (einschließlich Bibliographie)*. Bericht über Fortschritte vom Jahre 1910 bis April 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 279—92. 1/10.) BLOCH.

G. Bruni und D. Meneghini, *Bildung metallischer fester Lösungen durch Diffusion im festen Zustand*. (Vgl. S. 435.) Die Unters. des Leitvermögens zum gleichen Zweck wie die Vff. hat in einem Spezialfall (Tl—Pb) bereits MASING (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 304; C. 1909. II. 340) ausgeführt. Doch ist die Bereitungsweise der Legierung völlig abweichend. Um starke Drucke während der Erwärmung zu vermeiden, wurde stets das schwächer ausdehnbare Metall mit dem stärker ausdehnbaren elektrolytisch überzogen. Bei dem Metallpaar Kupfer—Nickel war diese Bedingung erfüllt, u. eine Rechnung lehrt, daß gar keine Druck-, sondern höchstens Zugkräfte ausgeübt werden.

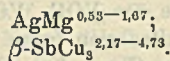
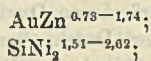
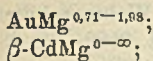
Gold—Kupfer. Beide Metalle geben Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Die Leitfähigkeitskurve zeigt ein Minimum bei 40 bis 60% Cu. Da der Ausdehnungskoeffizient von Cu größer ist als der von Au, wird ein Golddraht mit Cu überzogen. Die Gesamtzus. entspricht 52,5% Au. In der Tat steigt der Widerstand nach dem Erwärmen von 0,0074 Ohm auf 0,0336 Ohm, was einer vollständigen Diffusion entspricht.

Gold—Silber. Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Minimum der Leitfähigkeit bei 20 bis 40% Ag. Auch hier ist die Diffusion, aus dem erreichten Widerstand zu schließen, vollständig.

Einfluß der Berührungsfläche. Je größer die Berührungsfläche zwischen beiden Metallen, desto schneller ist Erreichung des Grenzwertes der Leitfähigkeit zu erwarten. Ein Kupferdraht wird abwechselnd mit 30 dünnen Schichten Ni und ebensoviel Cu-Schichten überzogen. Hier wird das Widerstandsmaximum nahezu schon nach 2 Stdn., sehr viel schneller als im Falle einer einzigen Grenzfläche, erreicht. Die Struktur der Schichten wurde mikroskopisch als sehr unregelmäßig gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 927—31. 18/6. Padua. Technolog.- u. Hüttenchem. Lab. d. Ingenieurschule d. Univ.) BYK.

W. Smirnow und N. Kurnakow, *Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung ihrer festen Phase*. I. *Elektrische Leitfähigkeit und Härte des Systems Magnesium-Silber*. Unter den zahlreichen Stoffen, die mittels der thermo-

metrischen und mkr. Methode untersucht wurden, verdienen diejenigen chemischen Verbb. besondere Beachtung, deren Zus. im festen Zustande innerhalb engerer oder weiterer Grenzen veränderlich ist. Diese Verbb. ähneln vollkommen den festen Lsgg., unterscheiden sich aber von denselben dadurch, daß ihre Erstarrungstemp. distektischen Punkten entsprechen, die gewöhnlich zwischen zwei eutektischen Punkten liegen. Die distektischen Punkte selbst entsprechen zwar rationalen Atomverhältnissen der Komponenten jener Verbb., aber die Zus. der festen Phase dieser Verbb. kann in gewissen Grenzen variieren. Man kennt bereits eine ganze Menge derartiger binärer Atomverbb., die feste Lsgg. mit ihren beiden Komponenten bilden. Ihre Zus. wird durch Formeln von der Gestalt  $AB_n^{n_1-n_2}$  ausgedrückt, in denen die irrationalen Exponenten  $n_1$  und  $n_2$  die Grenzkonzentrationen der festen Lsgg. der Verb.  $AB_n$  mit deren Komponenten  $A$  und  $B$  angeben. Als Beispiele solcher Verbb. führen Vf. folgende an:



Elektrische Leitfähigkeit und Härte der Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung ihrer festen Phase. Um diese eigentümlichen Verbb. näher zu charakterisieren, betrachten Vf. zunächst ganz allgemein die möglichen Gestalten der Leitfähigkeits- und Härtekurven entsprechender binärer Legierungen. Hierbei stützen sie sich auf die früheren Unterss. von KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 211; 40. 1067; 41. 108; Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 149; 60. 1; 64. 149; C. 1907. I. 1727;

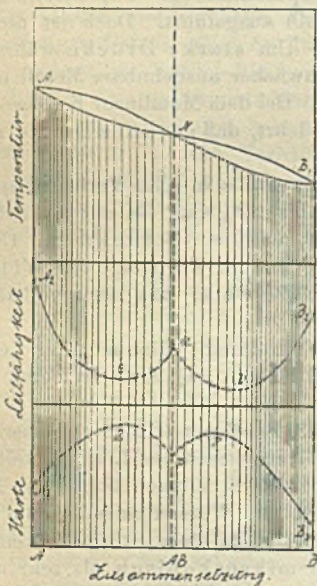


Fig. 42.

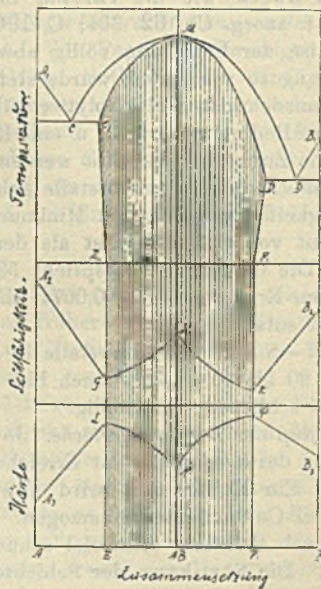


Fig. 43.

1908. II. 1990; 1909. I. 1853), von GUERTLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 397; 54. 58; C. 1907. I. 326; II. 383. 786), STEPANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1448; Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 209; C. 1909. I. 349), und KURNAKOW, PUSCHIN u. SENKOWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 733; Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 123;

C. 1910. II. 1871), die hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte von Metallegierungen ergeben haben: 1. daß die Auflösung eines Metalles in einem anderen festen Metall eine Erniedrigung seiner Leitfähigkeit und Erhöhung seiner Härte bedingt, und 2. daß die Leitfähigkeitswerte einer ununterbrochenen Reihe fester Lsgg. kontinuierlich durch ein Minimum, ihre Härtewerte dagegen kontinuierlich durch ein Maximum verlaufen.

Weiter teilen sie die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden intermetallischen Verb. in zwei große Gruppen ein: 1. in solche, die unter Zers. in den Umwandlungspunkten schm., und 2. in diejenigen, die ohne Zers. schm. (holytrophe Phasen). Diese letzteren zerfallen ihrerseits in drei verschiedene Typen, je nachdem die Verb.  $AB_n$  im festen Zustande mit ihren Komponenten  $A$  und  $B$  unbegrenzt mischbar  $AB_n^{0-\infty}$  (I. Typus), begrenzt mischbar  $AB_n^{n_1-n_2}$  (II. Typus), oder nicht mischbar  $AB_n$  (III. Typus) sind. Die Diagramme der Erstarrungsteemp. der elektrischen Leitfähigkeit u. der Härte der Verb. des I. Typus sind in Fig. 42, diejenigen der Verb. des II. Typus in Fig. 43 dargestellt worden:

In denselben entsprechen die Ordinaten  $PMN$  u.  $NHM$  den intermetallischen Verb.  $AB$ , und die schraffierten Felder zeigen das Gebiet der festen Lsgg. an. Aus diesen Diagrammen ist ersichtlich, daß das Zustandekommen der Verb.  $AB$  durch ein scharfes Maximum ( $M, H$ ) der Leitfähigkeitskurven und ein ebenso scharfes Minimum ( $P, N$ ) der entsprechenden Härtekurven gekennzeichnet wird, wobei im allgemeinen die Härtekurven eine Umkehrung der Leitfähigkeitskurven bilden. Die Leitfähigkeitskurve  $A_2CMD_B_2$  der Fig. 42 wurde bereits von URASOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 728; Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 375; C. 1910. I. 245) für Legierungen des Cadmiums mit Magnesium, die der Härtekurve  $A_3EPFB_3$  analogen Fließdruckkurven wurden von NAGORNOW, STEPANOW und KURNAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1168; C. 1911. I. 546. 1198) für einige binäre Systeme der p-Dihalogenderivate des Bzl. beobachtet.

Für die zweite Gruppe binärer Verb., die unter Zers. in Umwandlungspunkten schm., würden die Leitfähigkeits- und Härtekurven folgende Gestalt annehmen (Fig. 44 und 45):

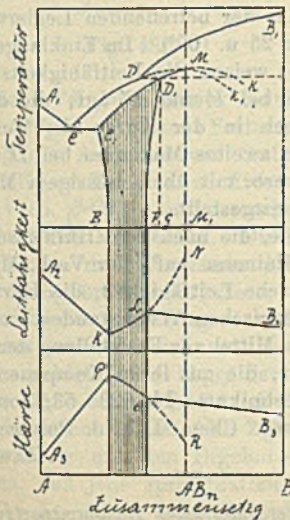


Fig. 44.

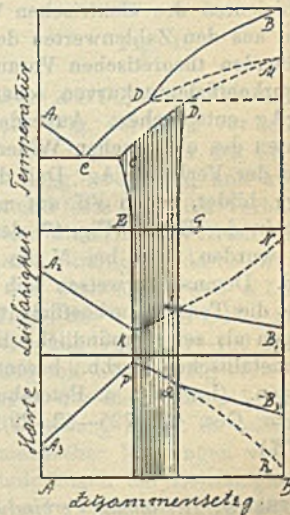


Fig. 45.

Leitfähigkeit und Härte der Magnesium-Silber-Legierungen. Zur Prüfung des II. Typus (Fig. 43) der Leitfähigkeits- und Härtekurven hylotroper Phasen mit veränderlicher Zus. haben Vff. die Legierungen des Mg mit Ag, deren Erstarrungsdiagramm bereits früher von SHEMITSCHUSHNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 33; Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 400; C. 1906. II. 100. 414) festgestellt wurde, einer eingehenden Unters. unterworfen. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind graphisch in Fig. 46 und 47 dargestellt worden:

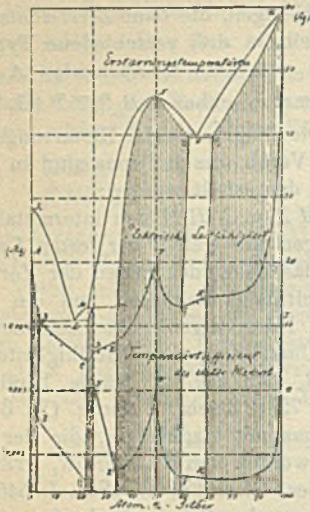


Fig. 46.

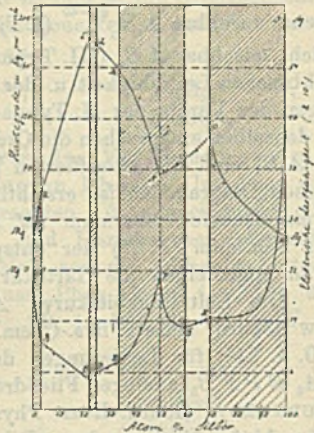


Fig. 47.

In Fig. 46 stellt *KLMNOQ* die Erstarrungskurve, *ABCDEFGHI* die Leitfähigkeitskurve bei 25°, und *A'B'C'D'E'F'G'H'I'* die Kurve der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der betreffenden Legierungen dar (berechnet aus den Zahlenwerten derselben für 25 u. 100°). Im Einklange mit den vorhergehenden theoretischen Voraussetzungen weisen die Leitfähigkeits- und die Temperaturkoeffizientenkurven scharfe Maxima bei *F* und *F'* auf, die der Atomverb. MgAg entsprechen. Außerdem tritt noch in der Kurve der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ein zweites Maximum bei *D'* auf, entsprechend der Verb. Mg<sub>3</sub>Ag. Daß diese Atomverb. mit überschüssigem Magnesium feste Lsgg. bildet, haben Vff. auf mkr. Wege festgestellt.

Auch in der Kurve (Fig. 47) der Härtegrade, die nach dem BRINEL'schen Verf. bestimmt wurden, tritt bei *N* ein scharfes Minimum auf, der Verb. MgAg entsprechend. Demnach erweisen sich die elektrische Leitfähigkeit, die Härte u. insbesondere die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes metallischer Legierungen als sehr empfindliche diagnostische Mittel zur Feststellung der Existenz von intermetallischen Verb., besonders solcher, die mit ihren Komponenten feste Lsgg. bilden. (Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 14. 623—53; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 725—52. 29/7. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. v. Vff.)

v. ZAWIDZKI.

G. Urasow, Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung ihrer festen Phase. II. Die elektrische Leitfähigkeit und Härte der Legierungen des

*Magnesiums mit Cadmium.* (Vgl. vorstehendes Ref.) In Fortsetzung einer experimentellen Prüfung der im vorstehenden Referat besprochenen theoretischen Voraussetzungen hatte Vf. als Beispiel des ersten Typus von hylotropen Phasen, die mit ihren beiden Komponenten in festem Zustande vollkommen mischbar sind, die *Legierungen des Magnesiums mit Cadmium* gewählt, deren in Fig. 48 abgebildetes Erstarrungsdiagramm bereits früher von GRUBE (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 72; C. 1906. I. 1406) festgestellt wurde. Die vom Vf. für diese Legierungen bestimmten elektrischen Leitfähigkeitswerte (bei 25°) und Härtegrade (nach BRINELS Verf.) sind graphisch in Fig. 49 wiedergegeben worden.

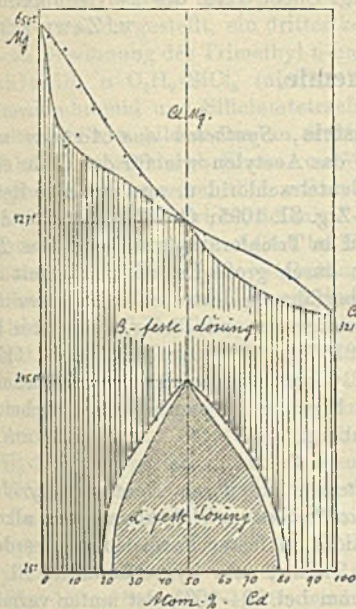


Fig. 48.

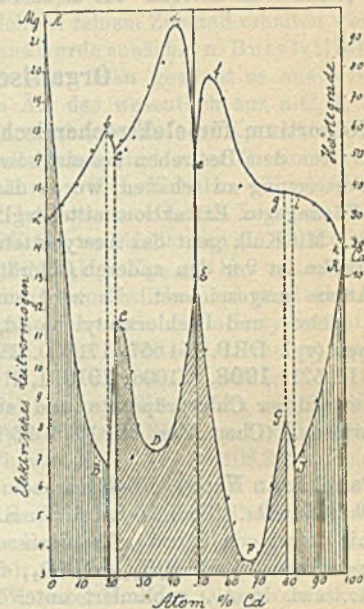


Fig. 49.

Aus dem Vergleich dieser Leitfähigkeitskurve *ABCDEFGHIK* und Härtekurve *abcdefgik* mit dem Erstarrungsdiagramm (Fig. 48) folgt vor allem eine Bestätigung der Annahme von GRUBE, daß in den Legierungen des Cd mit Mg bei gewöhnlicher Temp. zwei Arten von festen Lsgg. existieren, und zwar feste Lsgg. der Verb.  $\beta$ -CdMg mit deren Komponenten und feste Lsgg. der Verb.  $\alpha$ -CdMg mit Cadmium und Magnesium. Die Existenzgebiete dieser beiden Arten von festen Lsgg. werden in dem Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit durch die sprunghaften Richtungsänderungen dieser Größe an den Stellen *BC* und *GI* markiert und begrenzt. Die Existenzgrenze der festen Lsgg. der Verb.  $\beta$ -CdMg mit ihren Komponenten erstreckt sich von 0—20 At.-% Cd und von 82,5—100 At.-% Cd. Das Existenzgebiet fester Lsgg. der Verb.  $\alpha$ -CdMg mit Cd und Mg erstreckt sich bei 25° von 22,5—80 At.-% Cd. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Legierungen bei 50, 150, 200, 250 und 300° gelang es Vf. in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen thermometrischer Messungen von GRUBE, festzustellen, daß jene sprunghaften Richtungsänderungen der Leitfähigkeitskurve bei 20—22,5 At.-% Cd und 80—82,5 At.-% Cd mit steigender Temp. sich immer mehr in der Richtung zu 50 At.-% Cd verschieben und dabei immer geringer

werden. Bei 250° sind sie bereits aus der Leitfähigkeitskurve gänzlich verschwunden, entsprechend der stattgefundenen Umwandlung der Verb.  $\alpha$ -CdMg in  $\beta$ -CdMg, die mit ihren Komponenten vollkommen mischbar ist.

Die binäre Verb.  $\alpha$ -CdMg, die in der unterbrochenen Reihe fester Lsgg. auftritt, charakterisiert sich auf der Leitfähigkeitskurve durch ein außerordentlich scharfes Maximum *E* und auf der Härtekurve durch ein entsprechendes Minimum *e*. Die Existenz der Verb.  $\beta$ -CdMg wird ebenfalls durch ein weniger scharfes Maximum der Leitfähigkeitskurve angezeigt. — Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven der CdMg-Legierungen bei 250 und 300° entspricht vollkommen den Forderungen der Theorie und liefert die erste experimentelle Bestätigung derselben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 752—71. 29/7. Petersburg. Chem. Lab. des Polytechnikums.)

V. ZAWIDZKI.

## Organische Chemie.

**Konsortium für elektrochemische Industrie, Synthesen aus Acetylen und Chlor.** Aus dem Bestreben heraus, sowohl für das Acetylen wie für das Chlor eine neue Verwertung zu schaffen, wurde das Acetylentetrachlorid u. aus ihm eine Reihe neuer Lösungs- u. Extraktionsmittel (vgl. Chem.-Ztg. 31. 1095; C. 1907. II. 2089) dargestellt. Mit Kalk geht das Acetylentetrachlorid in Trichloräthylen über. Das Trichloräthylen ist vor den anderen Chloräthylen durch große Reaktionsfähigkeit der Chloratome ausgezeichnet. Es wird nun die Überführung desselben in Dichlorvinyläther, Chlor- und Dichloracetylchlorid, Chloressigester und Phenylglycinester besprochen (vgl. DRP. 154657. 171900. 194884. 216716. 216940; C. 1904. II. 1177; 1906. II. 571; 1908. I. 1006; 1910. I. 214. 308.) Gleichzeitig wird auf die Reaktionsfähigkeit dieser Chlorpräparate und auf ihre Eignung zu synthetischen Arbeiten hingewiesen. (Chem.-Ztg. 35. 1053. 26/9. Nürnberg.)

BLOCH.

**Pañchānan Neogi, Trialkylammoniumnitrite und Nitrite von Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.** Teil II. (Teil I.: S. 526.)  $\alpha$ -Picoliniumnitrit konnte aus alkoh. Lsg. nicht frei von Nitrat, Chinoliniumnitrit nicht in fester Form isoliert werden. — Piperidiniumnitrit,  $C_6H_{11}N \cdot HNO_2$ , farblose Tafeln, sehr hygroskopisch, sll. in W., A., swl. in Ä., sublimiert unter 10—20 mm bei 80—100°, ist unter vermindertem Druck merklich mit Wasserdampf flüchtig, beginnt bei 110° zu schm. und zerfällt dann in W. und Nitrosopiperidin. — Pyridinmethonitrit,  $C_5H_5N \cdot NO_2$ , aus Pyridinjodmethylat und  $AgNO_2$ , rötlichgelbe Fl., sll. in W., A., fast unl. in Ä. — Piperidinmethonitrit,  $C_6H_{13}N \cdot HNO_2$ , farblose Tafeln, sehr hygroskopisch, sll. in W., A., swl. in Ä. — Picolinmethonitrit,  $C_6H_7N, CH_3 \cdot NO_2$ , farblose Krystalle, sehr hygroskopisch, sll. in W., A., unl. in Ä. — Chinolinmethonitrit,  $C_8H_7N, CH_3 \cdot NO_2$ , farbloses, beim Eindunsten der Lsgg. sich rotfärbendes Salz, sehr hygroskopisch, sll. in W., A., wl. in Ä. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1598—1601. September. Rajshahi, Eastern Bengal. Rajshahi College. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Artur Bygdén, Über einige Tetraalkylsilicane.** Bei Einw. von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Siliciumtetrachlorid werden dessen Chloratome sukzessive durch Alkylgruppen ersetzt; je nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe entstehen überwiegend Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylsilicane. Während man die Monoderivate,  $RSiCl_3$ , in relativ guten Ausbeuten gewinnt, bietet die Isolierung der Di- und Trialkylsilicane viel größere Schwierigkeiten; es ergeben sich hier nur annähernd reine Prodd. in relativ schlechten Ausbeuten. Bei den Tetraalkylsilicanen sind die Ausbeuten wieder besser. — Tetramethylsilican,  $(CH_3)_4Si$ , aus  $CH_3MgBr$  und  $SiCl_4$  in Ä.; die Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch geschieht

auf Grund der Unlöslichkeit des  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; farblose Fl.; Kp<sub>701,4</sub> 26 bis 27° (korr.) (FRIEDEL-CRAFTS: 30—31°). — *Trimethyläthylsilican* erhält man nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{MgBr} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{MgClBr}$ . Das mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isolierte Prod. zeigt Kp<sub>756,4</sub> 62,6—63,4° (korr.) — *Trimethyln-propylsilican*, wird durch folgende Rk. erhalten:



Kp<sub>759,8</sub> 89,3—89,6° (korr.). — In analoger Weise kann man *Dimethyldiäthylsilican* gewinnen:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{MgJ} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{MgClJ}$ ; Kp<sub>759,8</sub> 95,5 bis 96,0° (korr.).

Von den sieben möglichen Tetraalkylsilicanen der empirischen Zus.  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Si}$  wurden zwei dargestellt, ein drittes konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Zwecks Gewinnung des Trimethyl-n-butylsilicans wurde zunächst n-Butylsiliciumtrichlorid, n- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiCl}_3$  (nicht rein) dargestellt. Man gewinnt es aus n-Butylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Ä.; das wesentlich aus n- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiCl}_3$  bestehende Prod. bildet eine an feuchter Luft rauchende Fl. vom Kp. 148,5—149,5°; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,169; wird durch Einw. von W. schnell hydrolysiert unter B. eines weißen, amorphen Körpers, vermutlich n-Butylsiliconsäure, n- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiOOH}$ . — Verdünnt man dieses n-Butylsiliciumtrichlorid mit Ä.; tropft langsam in eine äth. Lsg. von Methylmagnesiumbromid u. verarbeitet in üblicher Weise, so erhält man durch Isolierung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *Trimethyl-n-butylsilican*,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ ; Kp<sub>758,8</sub> 115,0—115,2° (korr.). — Das für die Darst. von Trimethylisobutylsilican erforderliche Isobutylsiliciumtrichlorid, i- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiCl}_3$ , wurde in analoger Weise wie das n-Butylderivat hergestellt; die Reindarst. gelang gleichfalls nicht. Die Verb. bildet eine an feuchter Luft rauchende Fl. vom Kp. 138—143°; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,161. Durch W. erfolgt Zers. unter B. einer zähflüssigen, weißen M., wahrscheinlich Isobutylsiliconsäure, i- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiOOH}$ . — Bei dem Vers., Trimethylisobutylsilican durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  auf i- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SiCl}_3$  darzustellen, erhielt man eine Fl. vom Kp<sub>758</sub> 107,9—108,2°; jedoch war der Körper durch einen kohlenstoffreicheren verunreinigt.

Ausgangsmaterial für die Darst. von Dimethyläthyl-n-propylsilican war *Äthyl-n-propylsiliciumdichlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_2$ , welches man aus Propylsiliciumdichlorid u. Äthylmagnesiumbromid erhielt (nicht ganz rein); farblose, an feuchter Luft rauchende Fl.; Kp. 152—154°; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,048; wird durch W. unter B. eines Öles [wahrscheinlich Äthylpropylsilicon,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiO}$ ] hydrolysiert. Liefert mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Ä. *Dimethyläthylpropylsilican*,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_3\text{H}_7)$ ; Kp<sub>759,4</sub> 120—122° (korr.). — Tetraalkylsilicane von der empirischen Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si}$  sind 18 denkbar; es wurden außer dem bereits bekannten Tetraäthylsilican zwei neue hergestellt; ein drittes konnte nicht rein erhalten werden. — *Trimethylisoamylsilican*,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})$ , aus i-Amylsiliciumtrichlorid und Methylmagnesiumbromid in Ä.; Kp<sub>759,4</sub> 131—132° (korr.); unl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Äthylisobutylsiliciumdichlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}_2$ , das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Dimethyläthylisobutylsilicans, wurde gewonnen sowohl aus Butylmagnesiumbromid und Äthylsiliciumtrichlorid, wie aus Butylsiliciumtrichlorid und Äthylmagnesiumbromid; Kp. 168—170°; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,028. Liefert mit Methylmagnesiumbromid in Ä. *Dimethyläthylisobutylsilican*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ; in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. Fl.; Kp<sub>760</sub> 137—139°. — Verss., das Dipropylsiliciumdichlorid darzustellen, führten nur zu Prodd., aus denen die Verb. nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Das durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  auf dieses unreine Ausgangsmaterial gewonnene Prod. besteht wohl hauptsächlich aus Dimethyldipropylsilican, enthält aber noch eine kohlenstoffreichere Substanz; Kp. 140—142°.

*Tetraäthylsilican*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ ; man bringt Äthylmagnesiumbromid in großem Überschuß mit Siliciumtetrachlorid in gewöhnlicher Weise zur Rk. und reinigt das Rohprod. durch Schütteln mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Kp<sub>758,5</sub> 152,8—153,2 (korr.); D<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,7802

(LADENBURG: 0,8341). — Die Tetraalkylsilicane zeigen alle in äußerer Hinsicht große Ähnlichkeit mit den aliphatischen, fl. KW-stoffen; es sind leicht flüchtige Fl. von an Lg. oder Petroleum erinnerndem Geruche. Gegen mehrere, sonst kräftig wirkende Reagenzien sind sie sehr beständig; sie werden z. B. von konz.  $H_2SO_4$  oder Alkalien kaum angegriffen. Konz.  $HNO_3$  oxydiert erst bei hoher Temp. Der H wird durch Chlor schon in der Kälte, durch Brom erst beim Erwärmen substituiert. Alle Tetraalkylsilicane sind leicht entzündlich und verbrennen mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxid. Mit Luft oder Sauerstoff in Gasform gemischt, explodieren sie beim Erhitzen. Folgende Tabelle enthält Daten der Tetraalkylsilicane:

Empirische Zus.	Konstitution	Kp. ca. 760 (korr.)	$D_4^{15}$	Spez. Vol. bei 15°	Mol.-Vol. bei 15°
$C_4H_{12}Si$ . . .	$(CH_3)_4Si$	26,5°	0,6510	1,5361	135,7
$C_6H_{14}Si$ . . .	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$	63,0°	0,6901	1,4491	148,3
$C_6H_{16}Si$ . . .	$(CH_3)_2Si(n-C_3H_7)$	89,5°	0,7063	1,4158	164,7
$C_6H_{16}Si$ . . .	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	95,8°	0,7214	1,3862	161,3
	$(CH_3)_2Si(n-C_4H_9)$	115,1°	0,7227	1,3837	180,4
$C_7H_{18}Si$ . . .	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(n-C_3H_7)$	121,0°	0,7347	1,3611	177,4
	$(CH_3)_2Si(i-C_5H_{11})$	131,5°	0,7322	1,3657	197,2
$C_8H_{20}Si$ . . .	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(i-C_4H_9)$	138,0°	0,7463	1,3399	193,5
	$(C_2H_5)_4Si$	153,0°	0,7694	1,2997	187,7

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Mol.-Volume bei denjenigen Isomeren größer sind, in denen eine größere Anzahl Methylgruppen direkt an Si gebunden sind. — Der Kp. 107° des *Triäthylsilicans*,  $(C_2H_5)_3SiH$ , liegt höher als derjenige der isomeren Alkylsilicane  $C_6H_{16}Si$  mit quartärem Siliciumatom (wie bei tertiären und quartären KW-stoffen). In chemischer Hinsicht weicht das Triäthylsilican von den Isomeren bedeutend ab, was auf der Beweglichkeit des unmittelbar an Si gebundenen H-Atoms beruht. — Zum Schluß stellt Vf. die physikalischen Konstanten von Tetramethyl-, Trimethyläthyl- und Dimethyldiäthylmethan mit der entsprechenden Si-Verbb. in einer Tabelle zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2640—52. 23/9. [22/7.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

L. Vanino, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Urannitrat*. Versetzt man festes Urannitrat unter Zusatz von HCl oder Eg. mit viel Essigsäureanhydrid unter Erwärmen, so bildet sich unter stürmischer Entw. von  $NO_2$ -Dämpfen wasserfreies Uranylacetat,  $UO_2(CH_3 \cdot CO_2)_2$ , gelbliche Krystalle. Thornitrat reagiert ebenfalls bei Zusatz von verd. HCl mit Essigsäureanhydrid,  $Pb(NO_3)_2$  u. Thalliumnitrat nur sehr wenig.  $HNO_3$  reagiert auch in der Kälte nach einiger Zeit lebhaft mit Essigsäureanhydrid. (Chem.-Ztg. 35. 1005—6. 14/9.) ALEFELD.

A. Wahl, *Über die Kondensation des Essigesters mit seinen höheren Homologen*. Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 545—55. August. — C. 1911. I. 718.) DÜSTERBEHN.

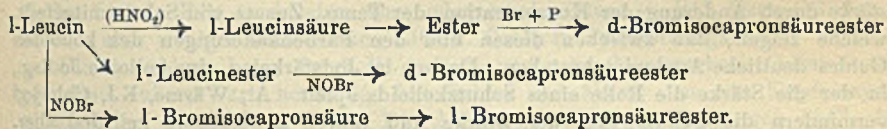
Bror Holmberg, *Über optisch-aktive Dibrombernsteinsäuren*. Im Anschluß an die kürzlich (S. 940) referierte Arbeit, teilt Vf. mit, daß es ihm gelungen ist, die niedriger schmelzende sogenannte *Isodibrombernsteinsäure* mit Hilfe von Cinchonin, oder weniger gut von Chinin, in optisch-aktive Komponenten zu spalten. Wegen der großen Zersetzlichkeit der S. ist es noch nicht gelungen, ein Maximum von Aktivität zu erreichen, doch zeigen die Verss., daß die durch direktes Bromieren von Bernsteinsäure oder durch Addition von Brom an Fumarsäure entstehende *Dibrombernsteinsäure vom F. 255°* die Mesosäure, und die durch Addition von



Maleinsäure oder deren Anhydrid entstehende *Dibrombernsteinsäure vom F. 167°* die *Racemsäure* ist. Hierdurch wird der Übergang der beiden SS. in Mesoweinsäure, bezw. Traubensäure erklärt, doch ergeben sich andere Widersprüche mit den herrschenden stereochemischen Anschauungen.

Experimentelles. *Mesodibrombernsteinsäure*. Morphinsalz,  $C_{17}H_{16}O_3N(HO \cdot COCHBr)_2$ . Farblose, prismatische oder tafelförmige Krystalle. Salz und Mutterlauge liefern inaktive S. Brucinsalz. Farblose, nadelförmige Prismen. *Racemdibrombernsteinsäure* lößt sich mit Cinchonin spalten. Cinchoninsalz der *l-Dibrombernsteinsäure*,  $2C_{19}H_{23}ON_2(HOCOCHAr)_2 + 6H_2O$ . Weiße Nadelbüschel. — *l-Dibrombernsteinsäure*. Weiße, grobkrystallinische M., F. 152—154°. Höchste bisher erhaltene Drehung:  $[\alpha]_D^{25} = -137,6^\circ$  in Essigester. — *d-Dibrombernsteinsäure*. Farblose Blättchen, F. 151—153°. Höchste bisher erhaltene Drehung:  $[\alpha]_D^{24} = +126,3^\circ$  in Essigester. (Svensk Kemisk Tidskrift 1911. Nr. 5. Sep. v. Vf. [Aug.] Lund.) POSNER.

Helmuth Scheibler und Alvin S. Wheeler, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VII. Optisch-aktive Leucinsäure ( $\alpha$ -Oxyisocaprönsäure) und ihre Verwandlung in  $\alpha$ -Bromisocaprönsäure*. (VI. E. FISCHER, SCHEIBLER, S. 442 und 1119.) Die auf Veranlassung von E. FISCHER aus synthetischer  $\alpha$ -Bromisocaprönsäure dargestellte Leucinsäure ( $\alpha$ -Oxyisocaprönsäure) lößt sich mittels Chinidin spalten u. man gelangt so zu reiner, linksdrehender Leucinsäure. Diese entsteht auch ziemlich glatt aus l-Leucin. Wird der Ester der l-Leucinsäure mit Br u. P behandelt, so bildet sich der rechtsdrehende  $\alpha$ -Bromisocaprönsäureester. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung ergibt sich (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 502; C. 1907. I. 876), daß l-Leucin sowohl d- wie auch l- $\alpha$ -Bromisocaprönsäureester liefern kann.



*d,l-Leucinsäure*,  $C_8H_{12}O_3$ ; Darst. aus  $\alpha$ -Bromisocaprönylbromid und 3,5 Mol.  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH; man zers. das Ba-Salz mit  $\frac{5}{1}$ -n.  $H_2SO_4$ ; rhombische Tafeln (aus wasserfreiem Ä. + 5 Vol. PAe.); F. 76—77°. — Bei der Spaltung mit Brucin, Chinin, am besten Chinidin krystallisiert zuerst das Salz der l-Leucinsäure; *l-Leucinsäure*; entsteht auch aus l-Leucin,  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$  bei 0°; Krystalle (aus Ä. + PAe.); F. 81—82°;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1732 g, gelöst in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu 1,7622 g) =  $-27,8^\circ$   $[\alpha]_D^{20}$  (0,1219 g gel. in W. zu 1,2336 g) =  $-10,4^\circ$ . —  $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$ ; Krystalle (aus W.) — Aus den Mutterlauge des Chinidinsalzes erhaltene *d-Leucinsäure* hatte  $[\alpha]_D = +11,9^\circ$  in alkal. Lsg.; sie wird besser dargestellt aus d-Leucin,  $H_2SO_4$  u.  $NaNO_2$ ; F. 80°;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1368 g gelöst in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu 1,5040 g) =  $+26,3^\circ$ . — *d,l-Leucinsäureäthylester*,  $C_8H_{16}O_3$ ; dargestellt mit alkoh. HCl von 1,5%; schwach und angenehm riechende Fl.; Kp.<sub>16</sub> 80—81°; ll. in A. u. Ä., vl. in W. — l-Leucinsäureäthylester; Kp.<sub>12</sub> 79—80°;  $[\alpha]_D^{20} = -11,07^\circ$ . — *d,l- $\alpha$ -Bromisocaprönsäureester*,  $C_8H_{15}O_3Br$ ; aus d,l-Leucinsäureäthylester, 1 Atom P und 3 Atomen Br; Kp.<sub>11</sub> 86 bis 87°. Auf gleiche Weise entsteht aus l-Leucinsäureester rechtsdrehender  $\alpha$ -Bromisocaprönsäureester; Kp.<sub>13</sub> 91—92°;  $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ . Es findet hier beim Ersatz von OH durch Br teilweise Racemisierung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2684 bis 2690. 23/9. [15/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. A. A. Anzies, *Über die Behandlung von feuchtem Schwefel mit Cholsäure und Taurin*. Die Analyse von Rinder- und Schweinegallen führte zu ähnlichen Ergebnissen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2684 bis 2690. 23/9. [15/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

nissen, wie die von LANGHELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 378; C. 1908. I. 939): Cholsäure 50,8%, Palmitinsäure 5,4%, Desoxycholsäure (in Lg. lösliche Ester) 1%, Desoxycholsäure (in Lg. unl. Ester 20,7%). Behandelt man Schwefel in Form von Blumen mit einer 4%ig. Lsg. von Rindergalle, so wird er durch W. u. Metallsalzlsgg. augenblicklich benetzbar (100 kg S, 200 l W., 2,6 kg Cholin). — *Darst. von Cholsäure*,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Man mischt 1,928 Tle. chloressigsäures Calcium u. 1,180 Tle. Trimethylamin zusammen, erhält ein quaternäres Ammoniumsalz (Trimethylammoniumchloridealciumacetat), welches man unter Druck (120—150°) mit Kalkmilch kochen läßt und setzt aus dem erhaltenen Hydroxyd die Cholsäure in Freiheit. — *Taurin*,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ; zur *Darst.* behandelt man Acetaldehyd mit Chlorsulfosäure bei etwa 140°, führt das erhaltene Prod. durch Kalk in das Salz  $(\text{HOCC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Ca}$  über, fügt wss.  $\text{NH}_3$  zu zwecks B. eines Aldehydammoniaks,  $[(\text{NH}_3)(\text{OH})\text{CHCH}_2\text{SO}_3]_2\text{Ca}$ , erhitzt diesen, wodurch er zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und in das Diimin,  $[\text{NH}:\text{CHCH}_2\text{SO}_3]_2\text{Ca}$ , übergeht; dieses Diimin reduziert man zum Amin, zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdampft das Filtrat. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 278—80. 24/9. Bordeaux.) BLOCH.

**William Harrison**, *Die Farbenreaktionen der Stärke und ihrer hydrolytischen Spaltungsprodukte mit Jod*. Die von der Stärke absorbierte Jodmenge variiert mit der Menge an fremden Stoffen in der Lsg., auch mit der KJ-Menge. Hält man die Konzentration an Jod und KJ konstant und variiert die Stärkemenge, so verläuft die Absorption genau nach der Absorptionsformel. Jedoch spielt der physikalische Zustand der Stärke insofern noch eine Rolle, als rohe Stärke weniger als gekochte absorbiert. Das Absorptionsvermögen der letzteren steigt noch, wenn sie gut durchgeschüttelt wird (Vermehrung des Dispersitätsgrades der Stärke beim Kochen und Schütteln). — Weiter werden Verss. über *Farbenänderungen der Jodstärke* durch Änderung der Konzentration, der Temp., Zusatz von Salzen mitgeteilt, welche zeigen, daß zwischen diesen und den Farbenänderungen des kolloiden Goldes deutliche Analogien bestehen. Danach ist Jodstärkelsg. eine kolloide Jodlsg., in der die Stärke die Rolle eines Schutzkolloids spielt. A., Wärme, KJ, Chlorjod vermindern die Schutzwrkg. der Stärke und führen kolloides in gel. Jod über. Salze, welche die Löslichkeit des Jods vermindern, vermehren die Neigung zur B. kolloider Jodlsgg. Die Größe der kolloiden Jodteilchen nimmt durch Zusatz von A. zu, durch Zusatz von KJ, sowie durch Erhitzen ab. — Aus der Jodreaktion der *Dextrine* und der *Stärkecellulosen* schließt Vf., daß sich diese von der Stärke nur durch den Dispersitätsgrad und nicht chemisch unterscheiden. Die Verschiedenheit der Löslichkeit läßt sich auf Verschiedenheit der Quellungsfähigkeit zurückführen. Die Verschiedenheit der Fällbarkeit durch A. wird darauf zurückgeführt, daß absorbierte Salze die Fällbarkeit beeinflussen. Auch die Verschiedenheit der optischen Aktivität ist nicht vorhanden, wenn man den Gehalt an Maltose in Rechnung setzt (BROWN, J. C. S. Trans. 1885. 555). Malzextrakt verwandelt die Oberfläche der Stärkekörner in Maltose und vermindert durch Auflösung dieser Oberfläche die Teilchengröße. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 5—9. Juli. [19/6.] Manchester. Municip. school of techn.) GROSCHUFF.

**A. Sander**, *Chemie und Industrie der Cellulose*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1909—10. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 293 bis 307. 1/10.) BLOCH.

**Horace G. Deming**, *Einige neue Lösungsmittel für Cellulose und ihre Einwirkung auf diese Substanz*. Hauptgegenstand der Unters. ist die Einw. von Metallchloriden auf Cellulose in wss. HCl und in Ameisensäure + HCl. —

Bei der Auflsg. von Cellulose (Filtrierpapier mit geringem Oxycellulosegehalt) in wss. Zinkchloridlsg. erfolgt zunächst Quellung der Faser, dann Hydrolyse durch die vorhandene, aus  $\text{ZnCl}_2$  durch hydrolytische Spaltung entstandene  $\text{HCl}$ . In der Zeit, die zur Lsg. von 10% normaler Cellulose in Zinkchloridlsg. bei 20° nötig ist, lösen sich von nach GIRARD dargestellter *Hydrocellulose* ca. 50%; letztere ist ein Gemisch von l. und unl. Prodd. Zinkchloridlsgg., die keine freie S. enthalten, z. B. in Pyridin u. Chinolin, vermögen auch beim Kochen keine normale Cellulose zu lösen, wohl aber durch verd. SS. veränderte Cellulose; ähnlich verhalten sich gegen normale Cellulose Lsgg. von  $\text{ZnCl}_2$  in Aceton, Essigester und Milchsäure.

Die aus Krystallen von  $\text{SbCl}_3$  mit wenig W. entstehende klare Lsg. löst Cellulose, besonders beim Erwärmen, ebenso die Lsg. von  $\text{SbCl}_3$  in konz.  $\text{HCl}$ ; unwirksam ist die Anilinlsg. von  $\text{SbCl}_3$ . Lösungsmittel für Cellulose sind ferner konz. Lsgg. von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{SnCl}_2$  in konz.  $\text{HCl}$  in der Kälte, wss.  $\text{SnCl}_4$  beim Kochen, auch  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$  u.  $\text{TiCl}_4$ , gemischt mit etwas  $\text{HCl}$ ;  $\text{ZrCl}_4$  in konz.  $\text{HCl}$  löst nur wenig, ausgenommen beim Kochen, wobei die Cellulose so stark abgebaut wird, daß mit W. kein Nd. mehr entsteht. Wenig wirksam sind die konz. salzsauren Lsgg. von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$  u.  $\text{VdCl}_3$ , unwirksam die von  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TiCl}$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  und die Chloride der Alkalien und alkal. Erden. — Die Wrkg. von Bromiden auf Cellulose in s. Lsg. wird meist durch die starke Einw. der  $\text{HBr}$  verdeckt. Wss.  $\text{ZnBr}_2$  löst Cellulose,  $\text{ZnF}_2$  wirkt wegen seiner geringen Löslichkeit nicht ein.  $\text{BiBr}_3$  und  $\text{HgBr}_2$  lösen in  $\text{HCl}$  Cellulose in Konzentrationen, bei denen eine äquivalente Menge  $\text{HBr}$  die Faser zerstört, ohne sie zu lösen. Ähnlich verhalten sich  $\text{ZnJ}_2$  u.  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{HCl}$ , ferner  $\text{PbJ}_2$  u.  $\text{BiJ}_3$ . — Die aus Ameisensalzsäure (siehe unten) gefällte Cellulose löst sich in einer Calciumchloridlsg. vom Kp. 130° bei dieser Temp., GIRARDSche Hydrocellulose zum Teil. Lsgg. von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{LiCl}$  u.  $\text{KBr}$  in Ameisensäure oder Ameisensäure +  $\text{HCl}$  lösen Cellulose; ähnlich, aber weniger stark wirken  $\text{LiCl}$  u.  $\text{CaCl}_2$  in Trichloressigsäure.

Die aus obigen Lsgg. durch W. gefällte und neutral gewaschene Cellulose ist getrocknet äußerst hart, hornartig, fast farblos und ähnelt dem aus Kupferoxyd-ammoniaklsg. ausgefallten Prod. Die Ausbeute betrug bei Lsgg. von  $\text{SbCl}_3$  in konz.  $\text{HCl}$  (Zimmertemp.), wenn nach einer Stunde gefällt wurde, 60% des ursprünglichen Prod. Das Fällungsprod. ist ll. in konz.  $\text{HCl}$ , zum Teil l. in 10%ig.  $\text{NaOH}$ , langsam l. in SCHWEIZERS Reagens u. reduziert FEHLINGSche Lsg. stark; Kupferzahl 20,8. Der Grad der Hydrolyse hängt von dem angewandten Salz ab; bei langer Einw. wird durch W. nichts mehr gefällt, es entstehen größere Mengen Glucose, aber keine stark drehenden Dextrine.

Beim Auflösen von 3 g Filtrierpapier in 100 ccm mit  $\text{HCl}$ -Gas gesättigter Ameisensäure und Fällten nach 4-stdg. Stehen mit W. erhält man ein Formiat, langsam l. in Ameisensäure, wl. in Pyridin, unl. in den anderen Lösungsmitteln für Celluloseacetate. Läßt man jedoch das Reaktionsgemisch 24 Stdn. stehen, so wird der anfänglich gebildete Ester wieder verseift, und man erhält beim Fällten eine stark reduzierende Cellulose wie aus obigen Salzlsgg. Eine Lsg. von 10 g Calciumchlorid in 30 ccm Ameisensäure (D. 1,22) und 70 ccm  $\text{HCl}$  löst 1,5 g Cellulose in 15 Min. zu einem klaren Sirup, während eine Mischung der beiden SS. allein auch nach 24 Stdn. keine Lsg. bewirkt. Das mit W. ausfallende Prod. hat nach mehrwöchentlichem Trocknen im Vakuum ungefähr die einer Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechende Zus.; füllt man nach 3-stdg. Stehen und trocken den Nd. bei 110°, so entspricht seine Zus. ziemlich genau der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Frisch gefällt ist das Prod. langsam l. in SCHWEIZERS Reagens und konz.  $\text{HCl}$ , getrocknet unl. in k. konz.  $\text{HCl}$ , in SCHWEIZERS Reagens erst nach mehrtägigen Stehen l. In 10%ig.  $\text{NaOH}$  gehen binnen 3 Tagen ca. 45% in Lsg. Die je nach

Dauer der Einw. der  $\text{CaCl}_2$ -HCl-Ameisensäurelsg. verschieden große Reduktionsfähigkeit (Kupferzahl 10 bis über 40) zeigt die starke Hydrolyse. Durch sd. n. HCl werden 50% gel. in einer Zeit, während der von normaler Cellulose ca. 8% unter Hydrolyse gel. werden. Längere Einw. des  $\text{CaCl}_2$ -Gemisches führt zur B. großer Mengen Glucose. — Das Fällungsprod. ist wie Cellulose I. in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ . Phosphorsäure löst normale Cellulose auch bei starker Verdünnung mit Eg. Mit einer Lsg. von Chlorsulfonsäure in Chlf. gibt Cellulose eine dunkle Fl., die durch die Luftfeuchtigkeit rasch zers. wird. Arsensäure löst langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen; Selensäure löst etwas Cellulose, die durch Eingießen in W. wieder gefällt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1515—25. September. [20/6.] Chem. Lab. d. Univ. von Wisconsin.) HÖHN.

**Wilhelm Vaubel**, *Die Konfiguration des Benzolkerns*. Polemik gegen LIFSCHITZ (S. 444) und Präzisierung des eigenen Standpunkts. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 1759—60. 15/9. [4/7.] Darmstadt.) BLOCH.

**J. Lifschitz**, *Alte und neue Benzolformeln*. Nachtrag zu S. 444, zugleich Erwiderung auf die vorstehenden Ausführungen von W. VAUBEL. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 1760. 15/9. [15/8.] Leipzig.) BLOCH.

**Arthur George Green** und **Salomon Wolf**, *Anilinschwarz und seine Zwischenkörper*. Die Vff. wiederholen (vgl. GREEN und WOODHEAD, Journ. Chem. Soc. London **97**. 2388; C. 1911. I. 208) unter nochmaliger Angabe der Gründe, daß nur das auf der Faser hergestellte Schwarz, das hauptsächlich aus „unvergrünlichem Schwarz“ besteht, ein richtiges Anilinschwarz ist, von den anderen *Oxydationsprodd.* des Anilins (Leukoemeraldin, Protoemeraldin, Emeraldin, Nigranilin u. Pernigranilin) ist keines richtig als „Anilinschwarz“ zu bezeichnen. Wieder wurde gefunden, daß genau nach der Vorschrift von WILLSTÄTTER u. DOROGI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2147. 4118; C. 1909. II. 2075) dargestellte Anilinschwarze keine einheitlichen Körper sind, sondern aus Mischungen des in 80% ig. Essigsäure löslichen Emeraldins mit darin unlöslichen Polymerisations- oder Zersetzungsprodd. bestehen. Das Polymerisationsprod., welches in einer Menge von 20—50% vorhanden ist u. zweifellos durch die nachträgliche Säurebehandlung entstanden war, steht wahrscheinlich in keinem Verhältnis zum Anilinschwarz.

Die von WILLSTÄTTER und CRAMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2976; C. 1910. II. 1892) ausgearbeitete Methode der *Best. von chinoiden Gruppen (Chinongruppen) mittels Phenylhydrazin* und Messung des dabei entwickelten N wurde in Hinsicht auf die Grenzen ihrer Anwendbarkeit und auf die Übereinstimmung mit der Titantrichloridmethode bei Emeraldin und Nigranilin nachgeprüft. Es wurden bei solchen Chinonen oder Chinonimiden, welche bei niedriger Temp. (90° oder darunter) reduzierbar sind (Phenanthrenchinon, BARSŁOWSKIS Imid,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2:\text{NC}_7\text{H}_7$  usw.), gute oder annähernde Resultate erhalten. Bei höheren Temp. sind die Resultate aber völlig wertlos, weil in vielen Fällen die Selbstzers. des Phenylhydrazins schon bei etwa 100° anfängt und durch weitere Temperatursteigerung erheblich beschleunigt wird. Primäre Oxydationsprodukte des Anilins (wie Emeraldin und Nigranilin) werden im Gegensatz zur Ansicht von WILLSTÄTTER und CRAMER schon bei Temperaturen bedeutend unter 80—90° vollständig zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduziert, so daß die Methode auf diese Verbb. anwendbar ist. Die N-Entw., die über 80—90° stattfindet (z. B. die von WILLSTÄTTER und CRAMER bei 100 und 150° gesammelte N-Menge), rührt aber nicht von einer weiteren Reduktion von chinoiden Gruppen, sondern von der Zers. des Phenylhydrazins her.

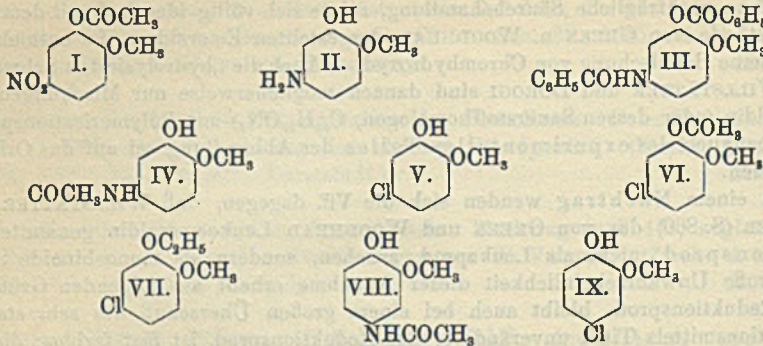
Bei Anwendung der Methode auf *Emeraldin* und *Nigranilin* bei 80—90° wurden Resultate erhalten, welche gut mit den von GREEN und WOODHEAD aufgestellten Formeln übereinstimmten, andererseits führen die Resultate mit den Schwarzverb. von WILLSTÄTTER u. DOROGI bei 80—90° zu der schon früher gemachten Annahme (vgl. auch oben), daß die Prodd., ob man sie nun als drei- oder vierfach chinoid bezeichnet, hauptsächlich aus einer Mischung von Emeraldin und durch die Säurebehandlung entstandenen Polymerisationsprodd. bestehen. Bichromatschwarz, genau nach der Vorschrift von WILLSTÄTTER u. DOROGI dargestellt, aber ohne nachträgliche Säurebehandlung, zeigte sich völlig identisch mit dem nach der Methode von GREEN u. WOODHEAD dargestellten Emeraldin. Es enthielt nur eine kleine Beimischung von Chromhydroxyd. — Auch die „hydrolysierten Schwarze“ von WILLSTÄTTER und DOROGI sind danach möglicherweise nur Mischungen von Emeraldin (oder dessen Sauerstoffhomologon,  $C_{48}H_{37}ON_7$ ) mit Polymerisationsprodd.

Bezüglich des experimentellen Teiles der Abhandlung sei auf das Original verwiesen.

In einem Nachtrag wenden sich die Vff. dagegen, daß WILLSTÄTTER und CRAMER (S. 860) das von GREEN und WOODHEAD Leukoemeraldin genannte Reduktionsprod. nicht als Leukoprod. ansehen, sondern als monochinoide Stufe. Die große Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme erhellt aus folgenden Gründen: Das Reduktionsprod. bleibt auch bei einem großen Überschuß des sehr starken Reduktionsmittels  $TiCl_3$  unverändert; das Reduktionsprod. ist fast farblos; die bei 150° bestimmte N-Zahl des farblosen Prod. ist nach dem Obigen ungiltig. — Weiter wird die Löslichkeit von Emeraldin und Nigranilin in 80%ig. Essigsäure besprochen u. die Angreifbarkeit von Nigranilin u. Pernigranilin in verd. SS. Die Farbe der Nigranilinsalze ist in Wirklichkeit blau, nicht grün. Die blaue Lsg. von Nigranilinacetat gibt auf Zusatz von verd.  $H_2SO_4$  einen dunkelblauen Nd. des Sulfats; diese Farbe schlägt aber beim Erwärmen schnell in Grün um, wegen Verwandlung des Nigranilinsalzes in grünes Emeraldinsalz, wobei gleichzeitig Chinon entsteht. — Das durch Polymerisation des Chinonphenyldiimids entstandene Imin  $C_{23}H_{30}N_4$  sollte nicht als *Emeraldin* bezeichnet werden, sondern dieser Name sollte für die auf der Faser hergestellte Verb. erhalten bleiben, für die von WILLSTÄTTER und DOROGI unzulässigerweise als dreifachchinoides Anilinschwarz bezeichnete Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2570—82. 23/9. [17/7.] Univ. Leeds.) BLOCH.

Temistocle Jona und G. B. Pozzi, *Über die Chlorguajacole*. 5-Nitro-1-acetylguajacol (Formel I). B. nach COUSIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] 9. 276; C. 99. I. 877) aus 10 g Acetylguajacol in 10 ccm Eg. durch allmählichen Zusatz von 10 ccm  $HNO_3$ , D. 1,48, u. 10 ccm Essigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Liefert (10 g) in w. A. mit Zinnpulver u.  $HCl$ , D. 1,19, bei etwa 60° unter Lichtausschluß 5-Aminogujacolchlorhydrat,  $C_7H_{10}O_2NCl$ , weingrünliche Krystalle (aus verd.  $HCl$ ), aus denen das 5-Aminogujacol,  $C_7H_9O_2N$  (Formel II.), schwer ganz rein zu erhaltende graue Krystalle, F. 125—127°, frei gemacht wurde; liefert in wss. oder alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine rotbraune Färbung. — 1,5-Dibenzoyl-5-aminogujacol,  $C_{21}H_{17}O_4N$  (Formel III.). B. aus der wss. Lsg. der Base durch k.  $NaOH$  u. überschüssiges Benzoylchlorid. Weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 162—164°. — 5-Acetyl-5-aminogujacol,  $C_9H_{11}O_3N$  (Formel IV.). B. aus der wss. Lsg. von 5-Aminogujacolchlorhydrat durch Natriumacetat und etwas überschüssiges Acetanhydrid. Sehr weiße Kryställchen (aus W.), F. 116—119°, l. in W., A., Bzl., Alkali. — 5-Chlorguajacol,  $C_8H_7O_2Cl$  (Formel V.). B. aus 5-Nitroacetylguajacol durch Reduktion mit  $Sn + HCl$ , Diazotieren mit wss.  $NaNO_2$  bei -2° und Behandeln mit Kupfersalz nach SANDMEYER. Das über die Benzoylverb.  $C_{14}H_{11}O_8Cl$ , weiße Nadeln (aus wss. A.), F. 56—58°, swl. in Lg., all. in A., gereinigte Produkt,  $C_7H_7O_2Cl$ , bildet weiße

Krystalle (aus W.), F. 161—163,5°, Kp. 237—239°, l. in W., A., Bzl., unl. in Ä.; die wss. Lsgg. färben sich mit der Zeit rosa. — *5-Chlor-1-acetylguajacol*,  $C_8H_7O_3Cl$  (Formel VI.). B. aus 5-Chlorguajacol bei 4-stünd. Erhitzen mit 5 g Acetanhydrid und etwas geschm. Natriumacetat. Weiße Blättchen (aus Lg.), F. 42—44°, l. in sd. W., A., Lg., Ä., Bzl. — *5-Chlor-1-äthylguajacol*,  $C_{10}H_{11}O_2Cl$  (Formel VII.). B. bei 6½-stünd. Kochen von 5-Chlorguajacol in A. durch 4 g KOH und 10 g  $C_2H_5J$  am Rückflußkühler. Weiße Krystalle (aus wss. A.), F. 49—51°, fast unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Lg. — *1-Acetyl-4-aminoguajacol*, F. 118—122°, bereits in der Literatur



beschrieben, wurde aus Benzolazoguajacol durch Acetylieren und Reduktion des Acetylbenzolazoguajacols mit Phenylhydrazin gewonnen. — *4-Acetyl-4-aminoguajacol*,  $C_9H_{11}O_3N$  (Formel VIII.). B. aus *p*-Aminoguajacol in etwas überschüssiger Essigsäure durch etwas überschüssiges Acetanhydrid. Weiße Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 111—113°, l. in W., A., Bzl. und Alkalien. Aus dem 1-Acetyl-4-aminoguajacol durch allerdings nicht so einfaches Diazotieren und Behandeln nach SANDMEYER wurde das *p*-Chlorguajacol,  $C_7H_7O_2Cl$  (Formel IX.), weiße Krystallmasse, F. 158 bis 161°, Kp.<sub>760</sub> 241—243°, erhalten, das in das *Benzoylprod.*  $C_{14}H_{11}O_3Cl$ , farblose Schuppen (aus A.), F. 79—80°, übergeführt wurde, mit dem daher das von PERATONER u. ORTOLEVA beschriebene Benzoylderivat, F. 76—77°, als identisch anzusehen ist. (Gazz. chim. ital. 41. I. 722—37. 30/8. 1911. [30/9. 1910.] Pavia. Chem.-pharmaz. u. toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

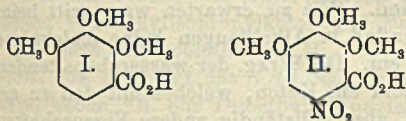
**William Bayliss Shaw**, *Salze des 3,5-Dinitrohydrochinons*. *Dinitrohydrochinon*, aus Dinitrohydrochinondiäacetat (NIETZKI, LIEBIGS Ann. 215. 142) beim Eindampfen mit wss.-alkoh. HCl, gelbliche Krystalle aus W., F. 135°, bildet blau und violett gefärbte neutrale und dunkelrote saure Salze. Ba ·  $C_6H_2O_6N_2$  +  $H_2O$ , dunkelblaue Krystalle, deren Wasser nicht entfernt werden konnte, explosiv; Ba ( $C_6H_3O_6N_2$ )<sub>2</sub> + 2  $H_2O$ , dunkelrote Krystalle aus W. —  $Li_2 \cdot C_6H_2O_6N_2$  +  $H_2O$ , dunkelviolett;  $Li \cdot C_6H_3O_6N_2$ , dunkelrot. —  $Na \cdot C_6H_3O_6N_2$ , braun;  $Na_2 \cdot C_6H_3O_6N_2$ , blau. —  $K \cdot C_6H_3O_6N_2$ , braun;  $K_2 \cdot C_6H_2O_6N_2$  +  $H_2O$ , dunkelviolett. — Das  $NH_4$ -Salz verliert sehr leicht  $NH_3$ . — *3,5-Dinitrohydrochinon-1-monomethyläther*, aus Dinitrohydrochinon u. Methylsulfat in Ggw. von NaOH, Krystalle, F. 97°, bildet hellrote Salze.  $Li \cdot C_7H_5O_6N_2$ . —  $Na \cdot C_7H_5O_6N_2$ . —  $K \cdot C_7H_5O_6N_2$ . (Journ. Chem. Soc. London 99. 1609—14. Sept.)

FRANZ.

**Victor John Harding**, *Substitution in aromatischen Oxyverbindungen*. Teil I. *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Gallussäuretrimethyläther und Pyrogall-carbonsäuretrimethyläther*. Die beim Nitrieren von Oxy- oder Methoxyderivaten aromatischer Säuren (THOMS, SIEBELING, S. 947), Aldehyde (SALWAY, Journ. Chem.

Soc. London 95. 1155; C. 1909. II. 810) oder Ketone (HARDING, WEIZMANN, Journ. Chem. Soc. London 97. 1126; C. 1910. II. 463) häufig zu beobachtende Verdrängung der  $\text{CO}_2\text{H}$ -,  $\text{CHO}$ - und  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe durch die Nitrogruppe tritt immer dann ein, wenn die zu verdrängende Gruppe die Stellung inne hat, die beim Nitrieren des Stamphenols oder -phenoläthers die eintretende Nitrogruppe einnehmen würde. Hierbei tritt aber das Phenol oder der Phenoläther nicht als Zwischenprod. auf, deren B. durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus dem Carboxyl, in das die anderen Gruppen durch die oxydierende Wrkg. der  $\text{HNO}_3$  verwandelt werden könnten, möglich wäre, u. die zugleich das Ausbleiben der Verdrängung des Carboxäthyls unter sonst gleichen Bedingungen erklärlich machen könnte. Denn abgesehen von dem schon von SALWAY geführten Beweis kann bei der Umwandlung von Trimethylgallussäure in 5-Nitropyrogalloltrimethyläther deshalb kein Pyrogalloltrimethyläther als Zwischenprod. angenommen werden, weil letzterer bei Einw. von  $\text{HNO}_3$  neben der 5-Nitroverb. erhebliche Mengen 3,5-Dimethoxy-p-benzochinon liefert, das aus Gallussäuretrimethyläther auch nicht in Spuren erhalten wird.

Wenn es sich also bei diesen Rkk. um gewöhnliche, durch den orientierenden Einfluß der Oxy- und Methoxygruppen bestimmte Substitutionen handelt, wofür auch alle bisher bekannt gewordenen Fälle solcher Verdrängungen sprechen, so war zu erwarten, daß sich der *Pyrogallolcarbonsäuretrimethyläther* (I.) normal nitrieren läßt, da hier das Carboxyl nicht in der zuerst nitriert werdenden 5-Stellung steht. Tatsächlich erhält man denn auch eine fast quantitative Ausbeute an *Nitropyrogallolcarbonsäuretrimethyläther* (II.) und keine Spur von 6-Nitropyrogalloltrimethyläther; erst bei stärkerer Nitrierung entsteht etwas 5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther, der auch aus Gallussäuretrimethyläther gebildet wird, da nun

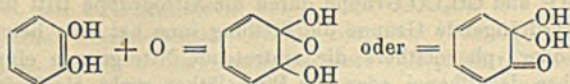


auch die Stelle nitriert wird, in welcher das Carboxyl steht. — Es ist bemerkenswert, daß eine kleine Menge Hydroperoxyd die B. von 5-Nitropyrogalloltrimethyläther aus Gallussäuretrimethyläther und konz.  $\text{HNO}_3$  verhindert.

Experimentelles. Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf *Gallussäuretrimethyläther* entsteht als wichtigstes neutrales Prod. *5-Nitropyrogalloltrimethyläther*, gelbliche Nadeln aus A., F. 99°, dessen Menge beim Nitrieren in Eg. erheblich vermehrt wird; der Konstitutionsbeweis von GRAEBE u. SUTER (LIEBIGS Ann. 340. 222; C. 1905. II. 473) wurde wiederholt. — *Gallamidtrimethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus Gallussäurechloridtrimethyläther und viel konz., wss.  $\text{NH}_3$ , Krystalle aus 90% ig. A., F. 157°. — *5-Acetylaminyrogalloltrimethyläther*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus 5-Aminopyrogalloltrimethyläther und Acetanhydrid, Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus A., F. 127° (nach dem Erweichen bei 110°). — Ferner entsteht eine geringe Menge *5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther*, Krystalle aus A., F. 118°. — Als saure Prod. der Nitrierung wurden erhalten: *Nitrogallussäuretrimethyläther*, Krystalle aus Bzl., F. 163—164°, fast unl. in k. Bzl., dessen Chlorid mit konz., wss.  $\text{NH}_3$  *Nitrogallamidtrimethyläther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ , Nadeln aus A., F. 182—184°, liefert; *Säure*  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_{12}\text{N}$ , fast farblose Warzen aus W., F. 136—137°, die am Licht schnell gelb werden; größere Mengen Oxalsäure und eine sehr kleine Menge einer S. vom F. 154,5°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1585—98. Sept. Montreal. MC GILL Univ. MAC DONALD Chemistry and Mining Building.) FRANZ.

F. Kehrman, *Über die beiden Formen des o-Chinons. (Eine Entgegnung.)* Nach WILLSTÄTTER kommt dem farblosen o-Chinon Formel I., dem roten Formel II. zu. Bisher ist jedoch nicht bewiesen, daß beide Formen dieselbe Zus. haben.

Ferner könnte die erste Phase der Oxydation bei der Darst. in einer Anlagerung des O an das Brenzcatechin bestehen:



Danach wäre der farblose Körper ein Hydrat des o-Chinons. Zudem ist nicht sicher, ob bei der Darst. das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mehr Verwandtschaft nach entstehenden W. hat als o-Chinon in statu nascendi; auch dann ist also Hydratbildung nicht ausgeschlossen. — Schließlich würde es auch nicht undenkbar sein, daß die farblose Form ein Anlagerungsprod. des Äthers ist; solange man die Konstitution nicht kennt, läßt sich über die Farbe a priori nichts aussagen. Bisher ist demnach die Frage (WILLSTÄTTER, MÜLLER, S. 861), ob die beiden Formen des o-Chinons isomer oder desmotrop sind, nicht beantwortet worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2632 bis 2633. 23/9. [9/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) JOST.

**E. E. Blaise und I. Herman, Untersuchungen über die  $\beta, \alpha, \alpha$ -dialkylierten Oxyketone. (III.)** (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 173; C. 1910. II. 1131.) Vff. studierten die Frage, ob bei einem  $\beta, \alpha, \alpha$ -disubstituierten Oxyketon, welches ein Phenylradikal enthält, analoge Umlagerungen eintreten, wie sie beim  $\beta$ -Oxypseudobutyläthylketon beobachtet worden sind. Wie zu erwarten war, tritt beim  $\beta$ -Oxypseudobutylphenylketon unter dem Einfluß h. Alkalilauge keine molekulare Wanderung, sondern lediglich eine Spaltung ein. Die Wrkg. der wasserabspaltenden Mittel ist hier eine kompliziertere; es entsteht ein Keton, welches mit den zu erwartenden ungesättigten Ketonen isomer ist, aber vollständig andere Eigenschaften besitzt. —  $\beta$ -Acetoxypseudobutylphenylketon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnBr}$  und Acetoxypivalinsäurechlorid in Ggw. von Toluol. Kp.<sub>11</sub> 155,5—156,5°; Ausbeute 70%. p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$ , orangegelbe Nadeln aus A., F. 125°. —  $\beta$ -Oxypseudobutylphenylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , durch Verseifen der Acetylverb. mit k. 10%<sub>0</sub>ig. Kalilauge, Kp.<sub>13</sub> 152—153°. Bei der Verseifung tritt bereits in der Kälte eine teilweise Spaltung in Formaldehyd und Phenylisopropylketon ein. Oxim des p-Oxypseudobutylphenylketons,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , Nadeln aus Bzl., F. 122,5°, l. in A. p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 157°. Phenylurethan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 89°, ll. in Bzl. und Ä.

$\beta$ -Acetoxy- und  $\beta$ -Oxypseudobutylphenylketon werden durch h. Kalilauge in Phenylisopropylketon und Formaldehyd, welch letzterer sich in der Reaktionsfl. in Form von Ameisensäure vorfindet, gespalten. — Wird  $\beta$ -Oxypseudobutylphenylketon mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Ggw. von Bzl. im Ölbad auf 230° erhitzt, so erhält man in geringer Menge ein Keton  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ , Kp.<sub>10</sub> 117—119°, neben etwas Benzoesäure. p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , gelbes Krystallpulver, F. 175°, l. in A. Dieses Keton,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ , ist weder das erwartete Tiglylbenzol, noch Dimethylacrylbenzol, möglicherweise das Benzoylmethyltrimethylen,  $\langle (\text{CH}_2)_2 \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , indessen fixiert das fragliche Keton HBr in der Kälte selbst bei wochenlanger Einw. nicht. Gegen  $\text{KMnO}_4$  verhält sich das Keton dagegen wie eine gesättigte Verb. — Tiglylbenzol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Tiglylchlorid u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnBr}$  in Ggw. von Toluol, Kp.<sub>10</sub> 117,5°. p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , rotgelbe Nadeln aus A., F. 136°. — Dimethylacrylbenzol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , dargestellt wie das Tiglylbenzol, Kp.<sub>10</sub> 117°. p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , F. 132°.



Vf. haben ferner versucht, ein  $\beta$ -Oxyketon darzustellen, in welchem die Phenyl- und Alkoholgruppe an dasselbe C-Atom gebunden sind. Zwar gelang es ohne Schwierigkeit, aus Phenylacetoxy-pivalinsäurechlorid und  $C_2H_5ZnJ$  das acetoxylierte Keton  $C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$  zu erhalten, doch spaltete sich dasselbe bei der Verseifung derart leicht, daß es unmöglich war, das korrespondierende Oxyketon zu isolieren. — *Phenylacetoxy-pivalinsäure*,  $(CH_3)_2C(CHOH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$ , aus 100 g Bromisobuttersäureäthylester, 65 g Benzaldehyd, 80 g Bzl., 20 g Ä. und 40 g Zn, und Verseifen des resultierenden Äthylesters, Krystalle aus 95%ig. A., F. 133°. Äthylester, Kp.<sub>11</sub> 155—156°. — *Phenylacetoxy-pivalinsäure*,  $(CH_3)_2CH(COOH) \cdot CHOCOCH_3 \cdot C_6H_5$ , aus der Oxyssäure und Acetylchlorid in einer Ausbeute von 33—35% neben verschiedenen Anhydriden, F. 136—137°. — *Phenylacetoxy-pivalinsäurechlorid*,  $C_{18}H_{15}O_3Cl$ , aus der S. u. Thionylchlorid, Krystalle, F. 41°, Kp.<sub>9</sub> 151°. — p-Toluid,  $C_{20}H_{23}O_3N$ , aus dem Chlorid und p-Toluidin, Krystalle aus Aceton, F. 191—192°, ll. in Aceton, wl. in absol. A. und Ä. —  $\beta, \beta$ -*Phenylacetoxy-pseudobutyläthylketon*,  $C_{16}H_{19}O_3 = (CH_3)_2C(CHOOCOCH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , aus Phenylacetoxy-pivalinsäurechlorid und  $C_2H_5ZnJ$ , farblose Krystalle aus PAe., F. 42°, Kp.<sub>11</sub> 160 bis 165°, l. in Bzl., A. und PAe., neben *Isobutenylbenzol*,  $C_{10}H_{12} = (CH_3)_2C : CH \cdot C_6H_5$ , Kp.<sub>10</sub> 63,5° (Nitrosit, Nadeln, F. 154° unter Zers.), einer Verb. vom Kp.<sub>11</sub> 118,5—119,5°, und *Phenylacetoxy-pivalinsäureanhydrid*,  $C_{26}H_{30}O_7$ , kleine, harte Krystalle aus absol. A., F. 165°. — Die *Phenylacetoxy-pivalinsäure* liefert bei der Zers. eine geringe Menge *Isobutenylbenzol*, vor allem aber Benzaldehyd und Isobuttersäure. — Bei den Verss., das  $\beta, \beta$ -Phenylacetoxy-pseudobutyläthylketon zu verseifen, erhielten Vf. Äthylisopropylketon und Benzaldehyd.

*Dimethylatropoyläthan*,  $C_{13}H_{16}O = (CH_3)_2C : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , welches bei der Einw. von  $P_2O_5$  auf das  $\beta, \beta$ -Phenylacetoxy-pseudobutyläthylketon zu erwarten gewesen wäre, haben Vf. aus Dimethylatropoylchlorid und  $C_2H_5ZnJ$  dargestellt; Kp.<sub>12</sub> 124°. p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{19}H_{21}O_3N_3$ , rotgelbe Nadeln aus A., F. 129°. — *Dimethylatropoylchlorid*,  $C_{11}H_{11}OCl$ , aus Dimethylatropasäure u. Thionylchlorid, Kp.<sub>11</sub> 120,5°. — p-Toluid,  $C_{18}H_{21}ON$ , aus dem Chlorid und p-Toluidin in äth. Lsg., Nadeln aus A., F. 135—136°, ll. in A., wl. in Ä. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 522—44. August.)

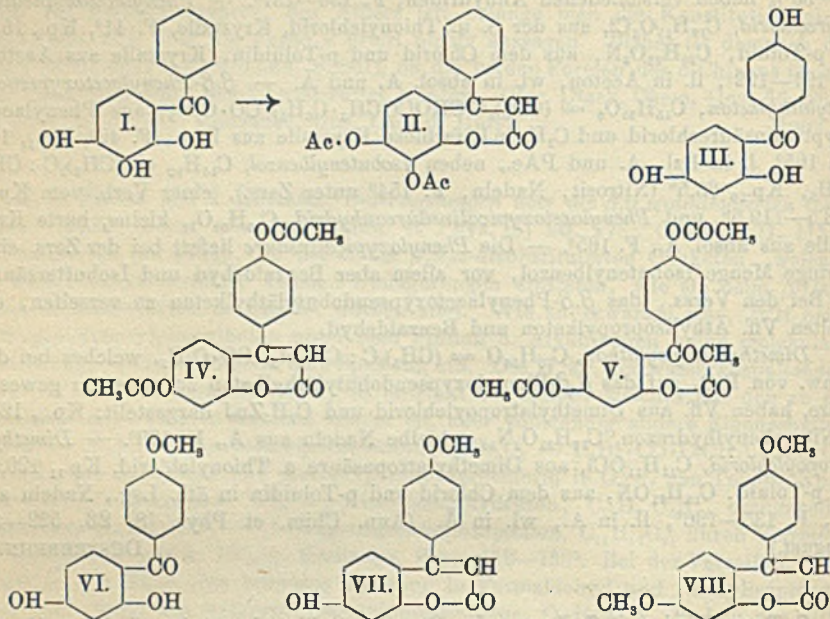
DÜSTERBEHN.

**G. Bargellini und G. Leonardi, Über die  $\beta$ -Phenylcumarine.** I. Mitteilung. Durch Erhitzen von *2,3,4-Trioxybenzophenon* (Formel I.) mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhielten Vf. das *Diacetylderivat des  $\beta$ -Phenyl-daphnetins* (Formel II.), das bereits KOSTANECKI und WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2907) aus dem Kondensationsprod. von Pyrogallol u. Benzoylessigester durch Acetylieren erhalten hatten. Aus *2,4,4'-Trioxybenzophenon* (Formel III.) wurde analog das *Diacetylprod. des 4,4'-Dioxy- $\beta$ -phenylcumarins* (Formel IV.) gewonnen, das sich aus dem gleichzeitig entstehenden *Triacetylderivat des 2,4,4'-Trioxybenzophenons* (Formel V.) durch Abspaltung von W. bildet.

Durch Verseifung des Diacetylprod. (Formel IV.) gelangt man zum *4,4'-Dioxy- $\beta$ -phenylcumarin* und analog aus dem *2,4-Dioxy-4'-methoxybenzophenon* (Formel VI.) über sein Diacetylprod. zum *Acetylprod. des 4-Oxy-4'-methoxy- $\beta$ -phenylcumarins* und durch Verseifung des letzteren zum entsprechenden *Cumarin* (Formel VII.). Bei der Esterifizierung mit  $CH_3J$  u. KOH liefern die beiden  $\beta$ -Phenylcumarine (Formel IV. u. VII.) ein- und dasselbe *4,4'-Dimethoxy- $\beta$ -phenylcumarin* (Formel VIII.). Das 4,4'-Dioxy- wie das 4-Oxy-4'-methoxy- $\beta$ -phenylcumarin spalten sich, ähnlich wie die Flavone, beim 4—5-stdg. Erhitzen mit 50%ig. NaOH in Resorcin und p-Oxybenzoesäure.

Experimenteller Teil. *2,3,4-Trioxybenzophenon* (1 Tl.) von GRAEBE und

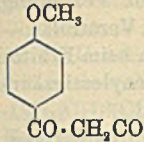
EICHENGRÜN (LIEBIGS Ann. 269. 297) liefert bei 20-stdg. Erhitzen mit 5 Tln. geschm. Natriumacetat und 10 Tln. Acetanhydrid das *Diacetyl-β-phenyldaphnetin*, F. 133—134°, das in wenig k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch W. zu dem ebenfalls bereits beschriebenen *β-Phenyldaphnetin*, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 190—192°, verseift wurde. — Das *2,4-Dioxy-4'-methoxybenzophenon* (1 Tl.) von KOMAROWSKI und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1999) wurde durch 20-stdg. Erhitzen mit 5 g geschm. Natriumacetat und 10 Tln. Acetanhydrid zum entsprechenden *Diacetylprod.* und zum *Acetyl-4-oxy-4'-methoxy-β-phenylcumarin*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, weiße Nadelchen, F. 185—186°, verwandelt. Letzteres ergab in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W. das *4-Oxy-4'-methoxy-β-phenylcumarin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Formel VII.), gelbliche Nadelchen (aus verd.



A.), F. 261—263°, l. in Alkalien mit grüner Fluorescenz und l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grünlicher Färbung. Liefert (1,9 g) in 0,5 g KOH in 20 cem Methylalkohol beim 2—3-stg. Erhitzen mit 2—3 g CH<sub>3</sub>J am Rückflußkühler das *4,4'-Dimethoxy-β-phenylcumarin*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (Formel VIII.), weiße Krystalle (aus Methylalkohol), F. 156°. — *2,4,4'-Trioxybenzophenon* von KOMAROWSKI und KOSTANECKI wurde in gleicher Weise wie die übrigen Verbb. in das *Triacetylprod.*, weiße Nadelchen, F. 96—98°, und in das *Diacetyl-4,4'-dioxy-β-phenylcumarin*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, weiße Nadelchen, F. 189 bis 190°, übergeführt, das zum *4,4'-Dioxy-β-phenylcumarin*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, gelbliche Nadeln (aus w. A. oder sd. W.), F. 238—240°, verseift wurde. Diese Verb. lieferte mit CH<sub>3</sub>J ebenfalls das oben beschriebene *4,4'-Dimethoxy-β-phenylcumarin*, F. 156°. (Gazz. chim. ital. 41. I. 737—46. 30/8. 1911. [7/11. 1910.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

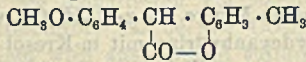
G. Bargellini und G. Forli-Forti, *Über die β-Phenylcumarine*. (II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Die im folgenden beschriebenen Verbb. wurden analog den von V. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2126) sowie von KOSTANECKI und WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2907) durchgeführten Synthesen durch Kondensation von Resorcin und Phloroglucin mit dem Nitril der Anisoylessigsäure,

bezw. dem Nitril der Veratroylessigsäure durchgeführt. Das *Cyanacetanisol*,  $C_{10}H_9O_3N$ , nebenstehender Formel wurde nach dem Vorgang von GABRIEL und ESCHENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1127) aus 10 g Chloracetanisol, F. 102°, von KUNCHELL und JOHANNSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1715) in 200 ccm A. durch 60 g KCN in 200 ccm W. bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Wasserbade gewonnen. (Ausbeute an Reinprod. 2 g) Lange, weiße Nadeln (aus sd. W.), F. 128°



ll. in A. und Essigsäure, l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert (3 g) mit Resorcin (3 g) bei der Kondensation, am besten mit 20 ccm 73%ig.  $H_2SO_4 + 2H_2O$ , das 4-Oxy-4'-methoxy- $\beta$ -phenylcumarin,  $C_{16}H_{12}O_4$ , F. 260—262° (vgl. vorst. Ref.), identifiziert noch durch sein *Acetylprod.*, F. 185—186°, u. sein *Methylderivat*, F. 157—158°, neben anscheinend dem dieser Cumarinverb. entsprechenden *Nitril* oder Amid, weiße Nadeln (aus sd. A.), F. 234—236°, ll. in w. A., Essigsäure u. Aceton, wl. in Bzl. u. Essigester, unl. in PAe. Bei der Kondensation von Cyanacetanisol mit Phloroglucin u.  $ZnCl_2$  wurden geringe Mengen einer in ihrer Natur noch nicht aufgeklärten *Verb.*, F. gegen 200° (*Acetylprod.* F. 179—180°) erhalten. — *Chloracetbrenzcatechin* wurde nach DZIERGOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. Ref. 589) aus 20 g Brenzcatechin, 20 g Chloressigsäure und 30 g  $POCl_3$  (Ausbeute 15 g) bereit u. diese *Verb.*, F. 172—173° (20 g) in überschüssiger NaOH und durch 30 g Dimethylsulfat in *Chloracetveratrol*,  $C_{11}H_{11}O_3Cl$ , weiße Blättchen (aus sd. W.), F. 102—104°, Haut und Schleimhäute angreifend, ll. in Aceton, Bzl., Essigsäure u. A., wl. in W. u. Lg., übergeführt. Diese *Verb.* entsteht, allerdings auch nur in sehr geringer Ausbeute, aus 20 g gepulvertem  $AlCl_3$  und 20 g Chloracetylchlorid in 50 ccm trockenem  $CS_2$  durch 20 g Veratrol in 50 ccm  $CS_2$ . Aus 1 g Chloracetveratrol in 20 ccm A. wurden durch 6 g KCN in 20 ccm W. 0,8 g *Cyanacetveratrol*,  $C_{11}H_{11}O_3N$ , weiße Nadelchen (aus sd. W.), F. 134—135°, erhalten, aus denen durch Kondensation mit Resorcin in Ggw. 73%ig.  $H_2SO_4$ , bezw. mit Phloroglucin in ihrer Natur noch nicht aufgeklärte *Verb.*, gelbliche Nadelchen, F. 228—229°, bezw. gelbrötliches Prod., dargestellt wurden. (Gazz. chim. ital. 41. I. 747—56. 30/8. 1911. [7/11. 1910.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin, *Die Kondensation von p- und o-Methoxymandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern*. Wie das Mandelsäurenitril (vgl. BISTRZYCKI, SIMONIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2812; C. 99. I. 39) lassen sich auch sein p- u. o-Methoxyderivat mittels 73%ig. Schwefelsäure leicht mit Phenolen kondensieren; doch ist der Reaktionsverlauf bei den 3 Nitrilen in mancher Hinsicht verschieden. Nur gegenüber dem p-Kresol verhalten sie sich gleich, indem unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe Lactone von o-Oxy-säuren entstehen, z. B.:



Mandel- u. p-Methoxymandelsäurenitril analoge Lactone. Während aber Mandelsäurenitril auch mit Phenol bei 100—145° das analoge o-Oxydiphenylessigsäurelacton als Hauptprod. liefert, neben p-Oxydiphenylessigsäure u. deren Amid, gibt das p-Methoxynitril mit Phenol wie auch mit o-Kresol oder Brenzcatechin bei Wasserbadtemp. ohne Verseifung der Nitrilgruppe p-Oxy-p'-methoxydiphenylacetone-nitrile, wie  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Das o-Methoxynitril dagegen kondensiert sich mit Phenol oder o-Kresol im Wasserbad unter partieller Verseifung der Nitrilgruppe, indem als Hauptprodukte p-Oxy-o'-methoxyamide, wie  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , und nur untergeordnet Lactone der entsprechenden o-Oxy-säuren gebildet werden. Diese p-Oxy-o'-methoxyamide sind sehr schwer verseifbar, wogegen die p-Oxy-p'-methoxydiphenylacetone-nitrile aus Anisaldehydcyanhydrin durch

alkoh. KOH in normaler Weise zu SS. verseift werden können. — Ganz ähnliche Nitrile und SS. erhält man durch Paarung (bezw. darauffolgende Verseifung) von p-Methoxymandelsäurenitril mit Phenoläthern (Anisol, Phenetol, Veratrol). — Die so gewonnenen p-Oxy- oder p-Alkoxydiphenylelessigsäuren werden beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  zu  $\frac{2}{3}$  entcarbonyliert, die o-Oxy-p'-methoxydiphenylelessigsäure nur zu 43%.

I. Abkömmlinge des p-Methoxymandelsäurenitrils. Zur Darst. von p-Methoxymandelsäurenitril behandelt man die in Eiswasser verrührte Natriumdisulfidverb. des Anisaldehyds mit einer konz. Lsg. von KCN. Farblose Prismen (aus wenig Ä. mit PAe.), F. 57—58°; Ausbeute an reinem Prod. 61% der Theorie. Vermutlich tritt das rac. Anisaldehydcyanhydrin in 2 Formen vom F. 57—58°, bezw. 66 bis 67° auf. — 4-Oxy-4'-methoxydiphenylacetonitril,  $C_{18}H_{15}O_3N = (CH_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot (OH)^4$ , aus 1 Mol. p-Methoxymandelsäurenitril u.  $2\frac{1}{3}$  Mol. Phenol mit 73% ig.  $H_2SO_4$  im sd. Wasserbad; Rohausbeute ca. 90%. Flache, farblose Prismen (aus 75% ig. Essigsäure in verd. A.), F. 175—176°; ll. in sd. A., swl. in Bzl., Ä. u. W. Löslich in verd., k. KOH und daraus durch  $CO_2$  unverändert fällbar; violett l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erwärmen rotbraun. Identisch damit ist das von STÖRMER u. HILDEBRANDT (S. 659) aus Anisaldehydcyanhydrin und Phenol erhaltene vermeintliche o-Oxyphenylanisylelessigäurelacton. — Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhält man das 4-Acetoxy-4'-methoxydiphenylacetonitril,  $C_{17}H_{15}O_3N$ ; Blättchen (aus verd. A.), F. 85,5—86,5°, ll. in h. A., Bzl., Eg., zll. in Ä. — 4-Oxy-4'-methoxydiphenylelessigsäure,  $C_{18}H_{14}O_4 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)^4$ , aus dem Nitril mit sd. alkoh. KOH unter Rückfluß (ca. 8 Stdn.); Rohausbeute 90%. Mkr. Nadeln (aus sehr verd. A.), F. 148,5—149,5°, sll. in k. A. u. Eg., wl. in sd. Bzl., swl. in Lg. Schwach orange l. in k. konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen bräunlichrot; bei ca. 60° beginnt Kohlenoxydentw., die im wesentlichen bei 110°, vollständig erst bei 170° beendet ist; Menge des CO ca.  $\frac{2}{3}$  der berechneten. —  $NH_4 \cdot C_{18}H_{14}O_4$ , aus einer Lsg. der S. in wss  $NH_3$  mit konz. Ammoniumchloridlsg.; feine Nadeln.

Die Kondensation von o-Kresol mit Anisaldehydcyanhydrin verläuft analog der des Phenols. 3-Methyl-4-oxy-4'-methoxydiphenylacetonitril,  $C_{18}H_{15}O_3N = (CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)^4$ , Reinausbeute bis 75%; farblose, flache Prismen (aus 50% ig. Essigsäure mit W.), F. 142—143°, ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä., swl. in sd. W. u. Lg. — Acetylverb.,  $C_{18}H_{17}O_3N$ , kleine Prismen (aus A. + W.), F. 74,5—76°; ll. in k. Bzl., Ä., Eg. — 3-Methyl-4-oxy-4'-methoxydiphenylelessigsäure,  $C_{18}H_{16}O_4$ , aus dem Nitril mit sd. alkoh. KOH; Rohausbeute 85%. Flache Prismen (aus h. W.), sintert bei 127°, F. 128—129°; ll. in k. A. u. Eg., zll. in Bzl., wl. in sd. W., rot in k. konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen rotbraun; dabei entweicht CO hauptsächlich zwischen 100 u. 120° zu  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge. Ag- $C_{16}H_{16}O_4$ , weißer Nd. — Während Kondensationen des Anisaldehydcyanhydrins mit m-Kresol unter verschiedenen Bedingungen stets nur glasige, unkrystallisierbare Produkte ergaben, liefert es mit p-Kresol und 73% ig.  $H_2SO_4$  im sd. Wasserbad glatt 2-Oxy-5-methyl-4'-methoxydiphenylelessigäurelacton,  $C_{18}H_{14}O_4 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_3(CH_3)^5$ ; farblose, recht-



eckige Täfelchen (aus Eg. + W.) oder Prismen (aus Bzl.), F. 135°, zwl. in  $CH_3OH$  u. A., wl. in Ä., langsam l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauvioletter Farbe. — 2-Oxy-5-methyl-4'-methoxydiphenylelessigsäure,  $C_{18}H_{16}O_4$ , aus dem Lacton mit sd. 6% ig. KOH; farblose, mkr. Prismen (aus Bzl.), F. 140° unter Zers., auch aus mäßig warmem Eg. mit W. ohne Anhydrierung umkrystallisierbar, ll. in A. u. Ä., zll. in Bzl. Die violette Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  entwickelt bei 125—200° 4,45 Tle. CO, anstatt der berechneten 10,30.  $NH_4 \cdot C_{18}H_{16}O_4$ , mkr. Nadelbüschel. — 2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-

*diphenylacetamid*,  $(\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^2(\text{CH}_3)^2$ , aus dem Lacton bei mehrtägigem Stehen mit 25%ig. wss.  $\text{NH}_3$  u. etwas A. in verschlossenem Gefäß; feine Nadeln (aus 50° warmem A. mit W.), F. 137,5°; wl. in Bzl., swl. in Ä. In k. verd. KOH oder Sodalsg. l. und durch  $\text{CO}_2$  unverändert fällbar. — *2-Oxy-5-methyl-4'-methoxydiphenylacetylhydrazid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2(\text{CH}_3)^2$ , entsteht beim Kochen des Lactons in absol. A. mit 50%ig. wss. Hydrazinhydrat; mkr. Täfelchen, zers. sich bei 182,5°. Wl. in Chlf., swl. in sd. Bzl. u. Ä., schwach violett in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit etwas  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  tiefer; l. in k. n. KOH u. w. Sodalsg. Durch  $\text{CO}_2$  unverändert fällbar. — Gibt in wenig absol. A. mit Benzaldehyd die *Benzalverb. des Hydrazids*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2(\text{CH}_3)^2$ . Rechtwinklige, fast farblose Täfelchen, F. 184°, zers. sich mit w. verd. KOH.

*3,4-Dioxy-4'-methoxydiphenylacetoneitril*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^3,4$ , aus 1. Mol. Anisaldehydcyanhydrin und 2½ Mol. Brenzcatechin mit 73%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Wasserbad; farblose Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure und Toluol), bräunt sich bei 130°, F. 153,5—154,5°. Reinausbeute 25%. Ll. in A., wl. in sd. Toluol, swl. in sd. W.; langsam l. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Blaufärbung, beim Erwärmen blauviolett; l. in k. verd. Sodalsg., die Lsg. färbt sich an der Luft schnell tiefrot. — *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , Täfelchen (aus h. A. mit etwas 50%ig. Essigsäure), F. 77—78°; ll. in Bzl., swl. in sd. Lg. — Von den beiden Naphtholen ergab nur die  $\beta$ -Verb. bei der Kondensation mit Anisaldehydcyanhydrin (Arbeitsweise wie beim Brenzcatechin) ein faßbares Prod., nämlich *2-Oxy-1(?)naphthyl-4'-methoxyphenyllessigsäurelacton*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6$   
 $\text{CO} \cdot \text{O}^{(2)}$ ; farblose,

prismatische Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure), F. 145—146° unter Zers.; Reinausbeute 25%. Ll. in k. Bzl., weniger in h. A., grün in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Erwärmen tief grünblau. Die Bindung des Zentralkohlenstoffatoms an die 1-Stellung des Naphthalinkernes ist wahrscheinlicher als die an 3. Mit sd. alkoh. KOH entsteht die entsprechende Naphtholsäure. — *Di-p-anisylacetoneitril*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CN}$ , aus 1 Mol. p-Methoxymandelsäurenitril und 2½ Mol. Anisol mit 73%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad; Rohausbeute ca. 75%. Lange Prismen (aus sd. A.), F. 154,5°; swl. in Ä. und sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in h. A., ll. in sd. Bzl. u. Eg., violett in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Mit sd. konz. alkoh. KOH (12 Stdn.) erhält man daraus die *Di-p-anisyllessigsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; Rohausbeute 75%. Große Prismen (aus Eg.), F. 110—111°, sll. in k.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. und h. Eg.  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4$ , aus der ammoniakalischen Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; wenig beständige, mkr. Nadeln. Beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt die S. von 60° ab  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge an CO, am lebhaftesten bei 90—105°; die k. Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist rotviolett, erhitzt braunstichigrot; das bei der CO-Abspaltung wahrscheinlich entstehende Di-p-anisylcarbinol wird anscheinend sulfuriert.

Bei langsamem Erhitzen der S. mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  entsteht *Di-p-anisylacetylchlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl} = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{COCl}$ ; farblose Prismen (aus verdunstendem Lg.), F. 58—61°, ll. in Bzl., Ä. und Chlf. Beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom entweicht von 80 bis ca. 220° CO und HCl in die berechneten Werte nicht erreichenden Mengen, kein  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; der dunkelviolette, nichtkrystallisierbare Rückstand ist nicht das gesuchte Chinoid  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ , da er sich selbst mit sd. alkoh. KOH nicht merklich verändert. — Phenetol reagiert mit Anisaldehydcyanhydrin schwieriger als Anisol, außergewöhnlich leicht dagegen Veratrol. — *4-Athoxy-4'-methoxydiphenylacetoneitril*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)^2$ , Rohausbeute 44%; Nadelchen (aus A.), F. 87—88°, ll. in Bzl., Chlf., Eg. und h. absol. A., blau in k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Erhitzen violett, dann braun. — *3,4,4'-Tri-*

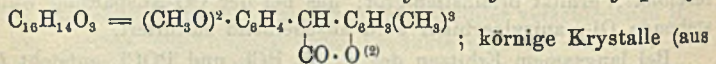
*methoxydiphenylacetonitril*,  $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5(OCH_3)_2^{3,4}$ , aus 1 Mol. Cyanhydrin und 2 Mol. Veratrol mit 73%ig.  $H_2SO_4$  bei 60–70° (10 Min., Rohausbeute 88%); farblose, 6-seitige Prismen (aus  $CH_3OH$ ), F. 96°, sl. in Bzl. u. Eg., swl. in Ä., schwach blau in k. konz.  $H_2SO_4$ , beim Erwärmen rotviolett. — Durch 18-stdg. Kochen mit konz. alkoh. KOH entsteht *3,4,4'-Trimethoxydiphenylessigsäure*,  $C_{17}H_{15}O_5 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5(OCH_3)_2^{3,4}$ ; flache Prismen (aus 50%ig. Essigsäure), ll. in h. A., wl. in sd. Bzl., rotviolett in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen dunkelrot unter Entw. von CO von 50–160°.

II. Abkömmlinge des o-Methoxymandelsäurenitrils. Darst. des *o-Methoxybenzaldehydcyanhydrins* s. CZAPLICKY, v. KOSTANECKI, LAMPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 828; C. 1909. I. 1163. Rhombische (WEBER) Krystalle (aus Bzl.), F. 71°. — *2-Oxy-5-methyl-2'-methoxydiphenylessigsäurelacton*,  $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)^2$ , aus 1 Mol. Cyanhydrin und 2 $\frac{1}{2}$  Mol. p-Kresol mit



73%ig.  $H_2SO_4$  in sd. Wasserbad; Reinausbeute ca. 55%. Flache Prismen oder rechteckige Täfelchen (aus Eg.), bei 134° weich, F. 136°; ll. in k. Bzl. u. h. Eg., A. und sd. n. KOH, langsam in k. n. KOH, rötlich in konz.  $H_2SO_4$ . — Mit sd. 6%ig. KOH entsteht *2-Oxy-5-methyl-2'-methoxydiphenylessigsäure*,  $C_{16}H_{16}O_4$ ; Nadelchen mit 1  $H_2O$  (aus Sodalsg. mit HCl), aus Benzol, worin sie zll. ist, ohne merklichen Verlust an Hydratwasser umkrystallisierbar; F. bei raschem Erhitzen 150° unter Abspaltung von nahezu 2 Mol.  $H_2O$ . — Basisches Ba-Salz,  $Ba \cdot C_{16}H_{14}O_4 + H_2O$ , hellgelbe Blättchen. — *2-Oxy-5-methyl-2'-methoxydiphenylacetamid*,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , aus dem Lacton bei 3-stdg. Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  im Rohr auf 100°; farblose, mkr. Prismen (aus 50° w. A. + W.), zers. sich bei 177–178°, swl. in sd. Ä. und Bzl., sl. in k. n. KOH und durch  $CO_2$  unverändert fällbar. — *Anilid*,  $C_{22}H_{21}O_3N$ , aus dem Lacton mit sd. Anilin ( $\frac{1}{2}$  Stde.); Ausbeute 90%. Farblose Prismen mit Pyramidenflächen (aus A. + W.), F. 192–194° nach starkem Sintern; l. in sd. Bzl., ll. in A. — *Hydrazid*,  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ , aus dem Lacton in A. mit Hydrazinhydrat, mkr. 6-seitige Prismen mit Pyramidenflächen, F. 154°; zwl. in k., absol. A., ll. in k. verd. HCl u. n. KOH; die alkal. Lsg. gibt mit  $CO_2$  einen Körper mit niederm F. Die anfangs farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird beim Stehen blau, mit etwas  $KNO_3$  grünlich braun. — *Benzaldehydhydrazid*,  $C_{23}H_{22}O_3N_2 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH : N : CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5(OH)^2 \cdot (CH_3)^2$ , weiße Krystalle (aus A.), F. 202°, schwach gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ .

*3-Methyl-4-oxy-2'-methoxydiphenylacetamid*,  $C_{16}H_{17}O_3N = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CONH_2) \cdot C_6H_5(CH_3)(OH)^2$ , aus o-Methoxynitril, o-Kresol u.  $H_2SO_4$  wie bei p-Kresol; 6-seitige Prismen mit Pyramidenflächen (aus Eg.) mit 1 Mol. Eg., das bei 120° entweicht, F. 130–131° nach vorherigem Sintern. In geringer Menge entsteht neben obigem Amid auch das in verd. k. KOH unl. *2-Oxy-3-methyl-2'-methoxydiphenylessigsäurelacton*,



Toluol) oder Nadelchen (aus Eg.), F. 164°, ll. in sd. Toluol. — Auch m-Kresol kondensiert sich mit dem o-Methoxynitril unter B. zweier krystallisierter Prodd., doch ist deren Befreiung von einem gleichzeitig entstandenen braunen Harz sehr verlustreich. — Nach der Kondensation von 1 Mol. Cyanhydrin mit 2 $\frac{1}{4}$  Mol. Phenol durch 73%ig.  $H_2SO_4$  wie beim p-Kresol, und Zerreiben des auf Zusatz von W. erhaltenen Harzes mit Natriumdicarbonatlg. geht mit 2%ig. Barytwasser *4-Oxy-2'-methoxydiphenylacetamid*,  $C_{16}H_{15}O_3N = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4(OH)^2$ , in Lsg.; Ausbeute 40%; mkr. Prismen (aus Eg. + W.) oder Nadelchen (aus W.), F. 204–205°. Ll. in sd. A. u. Eg., zll. in Aceton, fast unl. in Bzl. u. Ä., farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ ; wird durch sd. starke KOH nur sehr langsam u. unvollständig

verseift, ist unl. in Natriumdicarbonatlsg., wl. in k. Sodalsg., ll. in Barytwasser u. n. KOH, aus letzterer Lsg. durch  $\text{CO}_2$  unverändert fällbar. — Der in Barytwasser unl. Teil des Kondensationsgemisches, ca. 8% der Theorie, ist *2-Oxy-2-methoxy-diphenyllessigsäurelacton*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{O})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \underset{\text{CO} \cdot \text{O}^{(2)}}{\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}$ ; Prismen (aus A. +

W.), F. 160–162° nach vorherigem Erweichen; wl. in h. A., ll. in Bzl. — Gibt mit sd. Anilin *2-Oxy-2-methoxydiphenyllessigsäureanilid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2$ ; krystallinische Krusten (aus Toluol), F. unscharf 167°. — Das bei der Kondensation von Mandelsäurenitril mit Phenol entstehende o-Oxydiphenyllessigsäurelacton (BISTRZYCKI, SIMONIS, l. c.) ist leicht zu reinigen; die gleichzeitig gebildete p-Oxydiphenyllessigsäure ist dagegen oft mit wechselnden Mengen Amid verunreinigt, so daß für ihre Darst. Verwendung der Mandelsäure statt des Nitrils vorzuziehen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2596–2617. 23/9. [9/8.] Freiburg. Schweiz. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

**Grace Porter Reynolds**, *Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Cinnamalestern. III. Reaktionen mit den isomeren Methylestern der Cinnamalessigsäure*. Zur weiteren Prüfung des Einflusses der zweiten Äthylenbindung des Systems C : C : C : O (vgl. II. Mittlg., REIMER, REYNOLDS, Amer. Chem. Journ. 40. 428; C. 1909. I. 71) wurde die Einw. von GRIGNARDS Reagens auf die beiden isomeren *Cinnamalessigsäuremethylester* untersucht. Cinnamalinalonsäuremethylester (REIMER, Amer. Chem. Journ. 38. 227; C. 1907. II. 1240) und  $\alpha$ -Cyan-cinnamalessigsäureäthylester (MACLEOD, Amer. Chem. Journ. 44. 331; C. 1910. II. 1706) reagieren leicht sowohl mit aliphatischen, als auch mit aromatischen Mg-Verbb. und geben nur 1,4-Additionsprodd. Die stark negative Carboxyl- und CN-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung verhindert den Ersatz der Alkoxygruppe des Esters.  $\alpha$ -Phenyl-cinnamalessigsäureester dagegen (REIMER, REYNOLDS, l. c.) reagiert nur in sd. Ä. und gibt keinen durch 1,4-Addition entstandenen Ester. Es wird vielmehr durch Ersatz der Alkoxygruppe zunächst ein Keton oder tertiärer Alkohol gebildet, aus dem durch 1,2- oder 1,4-Addition das Endprod. entsteht. Bei den Cinnamalessigestern selbst waren wegen der Anwesenheit eines labilen H-Atoms in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxymethylgruppe von vornherein Komplikationen zu erwarten. Tatsächlich entstehen sowohl bei der Einw. aliphatischer, als auch bei der Einw. aromatischer Mg-Verbb. komplexe Verbb., welche die Isolierung der primären Reaktionsprodd. stark erschweren. Durch Anwendung eines großen Überschusses von GRIGNARDS Reagens bei sehr niedriger Temp. gelang es jedoch, die Menge der komplexen Prodd. auf ein Minimum herabzusetzen.

Mit Phenylmagnesiumbromid reagieren die isomeren Ester bei  $-10^\circ$  leicht. Das Endprod. ist in beiden Fällen das 1,4-Additionsprod. des Ketons, das primär durch Ersatz der Alkoxygruppe durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  entsteht. Das Verhalten der beiden Ester ist aber nicht identisch. Während vom Ester der stabilen S.  $\frac{1}{3}$  unverändert bleibt, wird der Ester der Allosäure vollkommen umgewandelt.

Mit Äthylmagnesiumbromid reagiert der Ester der stabilen S. auch bei  $-15^\circ$  sehr heftig. Das einzige primäre Prod. ist ein tertiärer Alkohol, entstanden durch Ersatz der Methoxygruppe durch  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Dieser geht durch 1,2-Addition in ein Äthylketon über.

Bei der Rk. zwischen dem Ester der stabilen S. und Benzylmagnesiumbromid wurden 3 primäre Prodd. isoliert. Ein Teil des Esters geht durch Ersatz der Methoxygruppe durch  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  in ein ungesättigtes Keton über, aus dem durch 1,2-Addition der tertiäre Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCH} : \text{CHC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$  und durch 1,4-Addition das Keton  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  entsteht.

Das dritte Prod. ist der durch 1,4-Addition aus dem ursprünglichen Ester entstehende Ester  $C_6H_5CH:CHCH(CH_2C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$ .

Experimentelles. *Cinnamalessigsäure* wurde nach der von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1441) angegebenen Methode, doch unter Verwendung weit größerer Mengen Material (100 g Cinnamalmalonsäure) dargestellt. Ausbeute 50% reine SS. Bei Anwendung der von LIEBERMANN angegebenen Menge Jod war es schwierig, aus der Allosäure reine, stabile S. zu erhalten. Dagegen geht die Isomerisierung in hellem Sonnenlicht fast augenblicklich vor sich, wenn man eine Lsg. von 22 g der Allosäure in 275 ccm Bzl. mit nur 0,25 g Jod versetzt. Der Methyl ester der Allocinnamalessigsäure,  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5CH:CHCH:CHCO_2CH_3$ , wurde aus der S. durch 1-stdg. Erhitzen mit 4 Gewichtsteilen 3%ig. methylalkoh. HCl erhalten. Citronengelbe Fl., die bei  $-15^\circ$  zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Bei der Dest. unter vermindertem Druck geht er teilweise in den Ester der stabilen S. über. Der letztere wurde aus der stabilen S. durch 1,5-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. 3%ig. methylalkoh. HCl auf dem Wasserbade erhalten. Er scheidet sich beim Erkalten der alkoh. Lsg. quantitativ in fester Form aus. Beide Ester zers. sich beim Stehen. Für die Rkk. mit GRIGNARDs Reagens muß deshalb frisch dargestellter Ester der Allosäure verwendet werden. Der Ester der stabilen S. muß frisch destilliert oder umkrystallisiert werden.

Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid. Eine 2,5 Mol. Mg auf 1 Mol. Ester enthaltende Lsg. von Phenylmagnesiumbromid versetzt man mit 28 g Ester der stabilen S., zers. mit Eiswasser und fraktioniert das in üblicher Weise isolierte ölige Reaktionsprod. unter vermindertem Druck. Die höher sd. Fraktion (Kp.<sub>15</sub> 285–290°) ist  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzalpropylketon,  $C_{23}H_{20}O = C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH_2CO_2C_6H_5$  (Nadelchen, aus A., F. 93°), das früher von KOHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1204; C. 1905. I. 1239) durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cinnamalacetophenon erhalten worden ist. Ausbeute 25,5 g. Fügt man 13,5 g des festen Ketons allmählich einer Lsg. von 2 Mol.  $C_6H_5MgBr$  hinzu und zers. nach 1-stdg. Stehen mit eishaltiger HCl, so erhält man in quantitativer Ausbeute 1,1,3,5-Tetra-phenyl-4-penten-1-ol,  $C_{22}H_{20}O = C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH_2C(C_6H_5)_2OH$ . Nadelchen (aus A.), F. 134°, sll. in Aceton, Chlf., Bzl., weniger l. in Ä., A. Reagiert mit  $C_6H_5MgBr$  unter Gasentw. ohne weitere Veränderung (Nachweis der OH-Gruppe). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton wird Benzoesäure und das Lacton der  $\gamma$ -Oxytriphenylbuttersäure,  $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CCH_2CH(C_6H_5)COO$ , gebildet. Lange, irisierende Nadeln (aus A.), F. 157°, sll. in Aceton, Chlf., Bzl., weniger l. in Ä., A. Unl. in Sodalsg., ll. in KOH. Aus der Lsg. in KOH wird das Lacton auch im Kältegemisch unverändert ausgefällt.

Reaktion mit Benzylmagnesiumbromid. Eine äth. Lsg. von Benzylmagnesiumbromid wurde mit einer äth. Lsg. des Esters der stabilen S. versetzt. Sobald ein öliges Reaktionsprod. sich auszuscheiden begann, wurde zers., das äth. Extrakt in der üblichen Weise behandelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoh. KOH über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der A. abdestilliert, der Rückstand mit W. behandelt und das in W. Unlösliche mit Ä. aufgenommen. Als Rückstand der äth. Lsg. hinterblieb ein gelbes Öl, das bei der fraktionierten Dest. eine sehr leicht bewegliche, citronengelbe Fl. (Kp.<sub>10</sub> 200°, 2 g aus 14 g stabilem Ester) und eine visköse, citronengelbe Fl. (Kp.<sub>15</sub> 265°, 12,5 g aus 14 g Ester) gab. Die höher sd. Fraktion ist  $\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -benzalpropylbenzylketon,  $C_{25}H_{24}O = C_6H_5CH:CHCH(CH_2C_6H_5)CH_2COCH_2C_6H_5$ . Bei der Einw. von Br in  $CS_2$  geht dieses Keton quantitativ in Dibrom- $\beta$ -benzyl- $\gamma$ -benzalpropylbenzylketon,  $C_{25}H_{24}OBr_2$ , über. F. 165,5° (aus Lg. + Chlf.), sll. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., Lg., A. Die niedrig sd. Fraktion wurde als  $\alpha,\alpha$ -Dibenzyl- $\delta$ -benzalcrotonylalkohol,  $C_{25}H_{24}O =$



$C_6H_5CH:CHCH:CHC(CH_2C_6H_5)_2OH$ , identifiziert. Bei der Einw. von  $C_2H_5MgBr$  auf diesen A. wird Gas entwickelt. Bei der Einw. von Br in Chlf. entsteht *Tetrabrom- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl- $\delta$ -benzalacetonalkohol*,  $C_{25}H_{24}OBr_4$ . Nüdelehen, F. 227° unter Zers. Konnte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Ll. in Aceton, Chlf., A., wl. in Ä., Lg. — Aus der nach der Behandlung mit alkoh. KOH erhaltenen wss. Lsg. des ursprünglichen Reaktionsprod. wurde beim Ansäuern  $\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -benzalbuttersäure,  $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_5CH:CHCH(CH_2C_6H_5)CH_2CO_2H$ , erhalten. Dicke, irisierende Platten (aus Aceton + Lg.), F. 144°, all. in Aceton, A., wl. in Lg., Chlf. Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Benzoesäure und Benzylbernsteinsäure. Durch Verestern mit gesättigter methylalkoh. HCl wurde die S. in  $\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -benzalbuttersäuremethylester,  $C_{15}H_{20}O_2$ , übergeführt. F. 66° (aus Methylalkohol).

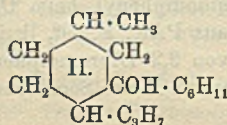
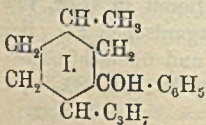
Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid. Eine äth., 4 Mol. Mg auf 1 Mol. Ester enthaltende Lsg. von Äthylmagnesiumbromid wurde bei  $-10^\circ$  sehr langsam mit einer äth. Lsg. von 10 g Ester der stabilen S. behandelt und das Reaktionsgemisch nach der Zers. mit eishaltiger HCl unter vermindertem Druck fraktioniert. Die niedriger sd. Fraktion (hellgelbe, leicht bewegliche Fl., Kp.<sub>10</sub> 169°) ist  $\alpha,\alpha$ -Diäthyl- $\delta$ -benzalacetonalkohol,  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5CH:CHCH:CHC(C_2H_5)_2OH$ . Aus der höher sd. Fraktion (gelbe, visköse Fl., Kp.<sub>10</sub> 278—285°) scheiden sich beim Stehen Krystalle (F. 136°) aus. Die höher sd. Fraktion ist ein Gemisch sek. Reaktionsprodd., die nicht identifiziert wurden. Ihre Menge hängt von den Versuchsbedingungen ab und ist um so größer, je höher die Temp. ist. Bei  $-10^\circ$  und sehr langsamem Zusatz des Esters zum Mg-Gemisch wurde der tertiäre Alkohol in einer Ausbeute von 50—55% und verhältnismäßig wenig sek. Prod. erhalten. (Amer. Chem. Journ. 46. 198—211. August. [Mai.] BARNARD Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

### M. Murat, Kondensation der Menthone mit den Organomagnesiumverbindungen.

Synthese von Mentholhomologen. (Vgl. MAILHE und MURAT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 1083; C. 1911. I. 484.) 1. Natürliches Menthon, Kp. 208—209°, D.<sup>0</sup> 0,8941,  $[\alpha]_D = -23^\circ 6'$ . Methyl-1-phenyl-3-isopropyl-4-cyclohexanol-3 (I.), aus dem obigen Menthon u.  $C_6H_5MgBr$ , farblose, sich am Licht allmählich färbende Fl. von menthol- und campherartigem Geruch, Kp.<sub>20</sub> 175°, D.<sup>0</sup> 0,9962, D.<sup>20</sup> 0,9843,  $n_D = 1,527$ , Mol.-Refr. 72,5, ber. 71,9,  $[\alpha]_D^{20} = -16^\circ 32'$ , Esterifizierungsgeschwindigkeit, bezogen auf Essigsäure, = 1,7. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat unter Abspaltung von W. Diphenylharnstoff, aber kein Phenylurethan. Wird durch Oxalsäure,  $ZnCl_2$ , Chinolin oder  $Al_2O_3$  bei 300° in Methyl-1-phenyl-3-isopropyl-4-cyclohexen, farblose Fl., Kp.<sub>760</sub> 268—272°, D.<sup>0</sup> 0,9700, D.<sup>20</sup> 0,9621,  $n_D = 1,537$ , Mol.-Refr. 69,3, ber. 69,9,  $[\alpha]_D = +13^\circ 9'$ , verwandelt. Absorbiert Brom, bildet aber kein krystallinisches Prod., wird durch  $H_2SO_4$  lilarot, auf Zusatz einiger Tropfen A. grün gefärbt. — Methyl-1-cyclohexyl-3-isopropyl-4-cyclohexanol-3 (II.), aus dem obigen Menthon und Cyclohexylmagnesiumchlorid, anscheinend monokline Nadeln, F. 92°. Daneben entsteht in größerer Menge das korrespondierende Methyl-1-cyclohexyl-3-isopropyl-4-cyclohexen, farblose Fl. von intensivem Knoblauchgeruch, Kp.<sub>760</sub> 265°, D.<sup>0</sup> 0,9897, D.<sup>14</sup> 0,9198,  $[\alpha]_D = +6^\circ 2'$ ,  $n_D = 1,498$ , Mol.-Refr. 73,8, ber. 73,0, addiert Brom unter Rotfärbung, gibt mit  $H_2SO_4$  u. A. eine lilarote, in Blau übergehende Färbung.

2. Synthetisches Menthon (*Thymomenthon*), erhalten durch Überleiten von Thymomenthol über Cu bei 300°, sirupöse Fl., Kp. 212°, optisch inaktiv, Geruch ist schwächer als derjenige des natürlichen Menthons, bildet keine krystallinische Disulfidverb. Phenylthymomenthol, farblose, menthol- und campherartig riechende Fl.,



Kp.<sub>18</sub> 170°, D.<sup>o</sup> 0,9950, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,526, bildet kein Phenylurethan. *Phenylthymomenthen*, Kp.<sub>760</sub> 270—272°, optisch inaktiv. — *Cyclohexylthymomenthol*, gelbe, dickliche Fl., Kp.<sub>15</sub> 164° unter teilweiser Zers., D.<sup>o</sup> 0,9931, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,529. *Cyclohexylthymomenthen*, Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.<sub>758</sub> 260°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 294—99. 1/10.) DÜSTERBEHN.

H. Luftensteiner, *Ätherische Öle und deren Geruchsträger*. Vf. bringt eine Zusammenstellung mit Benutzung des Werkes von GILDEMEISTER und E. HOFFMANN: Die ätherischen Öle. (Pharm. Post 44. 711—14. 1/9. 719—21. 5/9. 727—30. 8/9. 751—53. 15/9. 767—70. 19/9. 779—82. 22/9. 791—94. 26/9. 799—802. 29/9.) ALEFELD.

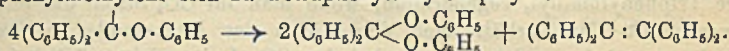
L. Francesconi und G. Sanna, *Über das ätherische Öl von Bupleurum fruticosum Linn.* (Vgl. S. 690.) Dieses Öl enthält eine große Menge eines *Terpens*, das eine farblose, bewegliche Fl., D.<sup>14</sup> 0,8416, Kp. 167—169°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +35,7°, Refraktionsindex 1,4862, l. in A., Ä., Chlf., unl. in W., enthält; dieses Terpen polymerisiert sich bei 200° zu einer amorphen, weißen M., F. 90—100°, [α]<sub>D</sub> = —66,14°. Neben diesem Terpen findet sich in der Essenz ein Alkohol und ein Äther unbekannter Natur. Das eingehende Studium des *Terpens* — Einw. von Brom, HCl Nitrosylchlorid, Semicarbazid usw. — ergab, daß es sich in dem Öl von *Bupleurum fruticosum Linn.* als Gemisch zweier optischer Antipoden in wechselnden Mengen je nach dem Ursprung der Pflanze, aus der man das Öl gewinnt, findet. Nach dem ganzen Verhalten handelt es sich um ein dem Limonen ähnliches Terpen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 796—812. 30/8. 1911. [16/11. 1910].) ROTH-Cöthen.

F. W. Hinrichsen, *Aus der physikalischen Chemie des Kautschuks*. Zusammenfassender Vortrag über die in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausgeführten Unterss. über die Molekulargröße des Kautschuks (HINRICHSEN, KINDSCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4329; Chem.-Ztg. 35. 329; C. 1910. I. 112; 1911. I. 1452), die optische Aktivität der Kautschukharze (HINRICHSEN, MARCUSSON, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 49; 24. 725; C. 1910. I. 772; 1911. I. 1584) und die Theorie der Vulkanisation (HINRICHSEN, MEISENBURG, KINDSCHER, Chem.-Ztg. 33. 756; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 202; 8. 245. 250; Kunststoffe 1. 41; C. 1911. I. 1900. 1901). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 809—12. 15/9. [1/6.] Vortrag. Kiel.) BLOCH.

James Johnston Dobbie, John Jacob Fox und Arthur Josiah Hoffmeister Gauge, *2,2'-Dibromdiphenyl und 2,2'-Dichlordiphenyl*. (Vgl. S. 23.) Behandelt man diazotiertes 2,2'-Diaminodiphenyl in der Kälte mit Cuprobromid in konz. HBr, so entsteht hauptsächlich *Diphenylenazon* (I.), grünlichgelbe Prismen aus A., F. 155°, und etwas *Carbazol* (II.), während in der Hitze beide Prodd. in größerer Menge entstehen. Um 2,2'-Dibromdiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, zu erhalten, muß man 2,2'-Diaminodiphenylhydrobromid in Ggw. von CuBr und HBr diazotieren; man löst in Ä., wobei große Mengen Carbazol ungel. bleiben u. reinigt das Bromderivat durch Dest. mit Wasserdampf; farblose Prismen aus 90%<sub>0</sub> ig. A., F. 81°, ll. in organischen Fl. Die Darst. aus 2,2'-Dibrom-4,4'-diaminodiphenyl durch Einw. von Äthylnitrit u. A. bietet keine Vorteile. Beim Kochen des Diazoniumperbromids aus 2,2'-Diaminodiphenyl mit A. erhält man fast nur Diphenylenazon. — 2,2'-Dichlordiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, aus 2,2'-Diaminodiphenyl beim Diazotieren in Ggw. von CuCl in konz. HCl, farblose Prismen aus PAe., F. 59°, ll. in organischen Fl. Bei Einw. von Na auf eine sd., äth. Lsg. von 2,2'-Dibromdiphenyl und überschüssigem Methylbromid entsteht *Fluoren*. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1615—20. Sept. London. Government Lab.) FRANZ.

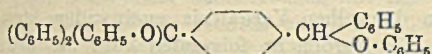
Heinrich Wieland, *Über Triphenylmethylperoxyd. Ein Beitrag zur Chemie der freien Radikale.* (Vgl. S. 275.) Die Frage, ob die Dissoziation eines Peroxyds an der O·O-Bindung ( $R·O·O·R \rightarrow 2R·O$ ) erfolgt, und es möglich ist, daß man ebenso, wie es beim Stickstoff u. Kohlenstoff nachgewiesen ist, auch den Sauerstoff als Bildner eines freien Radikals beobachten kann, wird an dem *Triphenylmethylperoxyd* geprüft. Dieses Peroxyd erleidet in sd. Xylol eine Spaltung zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Das Auftreten von *Triphenylcarbinol* deutet an, daß die Veränderung des Radikals  $(C_6H_5)_3·C·O$  zum Teil der des Diphenylstickstoffs analog verläuft. In der Hauptsache isomerisiert sich das Radikal  $(C_6H_5)_2·C·O$  zu dem des

Methyls  $(C_6H_5)_2·C·O·C_6H_5$ , das sich zu dem *Tetraphenyldiphenoxyäthan*,  $(C_6H_5)_2·C(O·C_6H_5)·C(O·C_6H_5)·(C_6H_5)_2$ , polymerisiert. Der Prozeß ist wie beim Hexaphenyläthan umkehrbar; das hierbei entstehende *Diphenylphenoxyethyl*, das am besten in seiner granatroten Lsg. in h. Naphthalin zu beobachten ist, ist autoxydabel; das ihm entsprechende Peroxyd hat sich nicht fassen lassen. — Bei der Reduktion mit Zn in Eg. zerfällt der obige Diphenyläther des Benzpinakons quantitativ in *Benzhydrolacetat* und Phenol. — Wie alle bisher untersuchten, freien organischen Radikale erleidet auch das Diphenylphenoxyethyl bei höherer Temp. eine intramolekulare Veränderung unter Einbuße der Radikalnatur. Hierbei tritt in der Hauptsache nicht die normale Autoreduktion ein, sondern an Stelle eines Wasserstoffatoms wandert die Phenoxygruppe an das andere Radikal, während der Rest des Diphenylmethylens sich zu *Tetraphenyläthylen* polymerisiert:



Es entstehen *Diphenoxydiphenylmethan* und *Tetraphenyläthylen*.

*O-Diphenylbenzpinakon*,  $(C_6H_5)_2C(O·C_6H_5)·C(O·C_6H_5)(C_6H_5)_2$ . Aus Triphenylmethylperoxyd in sd. Xylol in  $CO_2$ -Atmosphäre. Rhomboedrische Tafeln aus Bzl.; färbt sich unter  $CO_2$  bei  $150^\circ$  gelb und schm. bei  $215^\circ$  zu einer granatroten Fl.; beim Abkühlen geht die Farbe stark zurück. Sintert bei der üblichen Schmelzpunktsbest. bei  $135^\circ$  unter Gelbfärbung und schm. bei ca.  $196^\circ$ . Ist wl. in A., Eg. und Gasolin, etwas leichter in Ä., ll. in Chlf. und aromatischen KW-stoffen. Die Dissoziation muß bei Ausschluß von Luft beobachtet werden, da das Auftreten gelber Oxydationsprodd. die Erscheinung fast völlig verdeckt. — Beim Kochen des Diphenyläthers mit Zinkstaub und Eg. erhält man neben einer *Verb.  $C_{38}H_{30}O_6$*



Phenol und Benzhydrolacetat. — *Verb.  $C_{38}H_{30}O_6$*  (s. nebenst. Formel). Nadeln aus Eg., F.  $198^\circ$ ; die farb-

lose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich beim Stehen gelb. — *Acetat des Benzhydrols*,  $(C_6H_5)_2CH·O·CO·CH_3$ . Öl,  $Kp_{11}$   $171^\circ$ . — Erhitzt man das Diphenylbenzpinakon unter Luftabschluß auf  $230-240^\circ$ , so erhält man den *Diphenyläther des Benzophenonhydrates* und *Tetraphenyläthylen*. — *Diphenyläther des Benzophenonhydrates*,  $(C_6H_5)_2C(O·C_6H_5)_2$ . Prismen aus A., F.  $132^\circ$ , wl. in A., Gasolin, Ä. und Eg., zl. in Bzl. und Chlf.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit der halochromen Farbe des Benzophenons. Wird in sd. Eg.-Lsg. mittels HBr in Phenol u. Benzophenon gespalten. — Neben den obigen Hauptprodd. der Selbstzers. des Diphenylphenoxyethyls treten stets Phenol und Benzophenon auf, letzteres besonders reichlich bei mehrstündigem Kochen in Xylol. — Aus den bei der Darst. des Diphenylbenzpinakons erhaltenen Xylolmutterlaugen lassen sich neben wenig Phenol und Benzpinakon beträchtliche Mengen Triphenylcarbinol isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2550—56. 23/9. [2/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

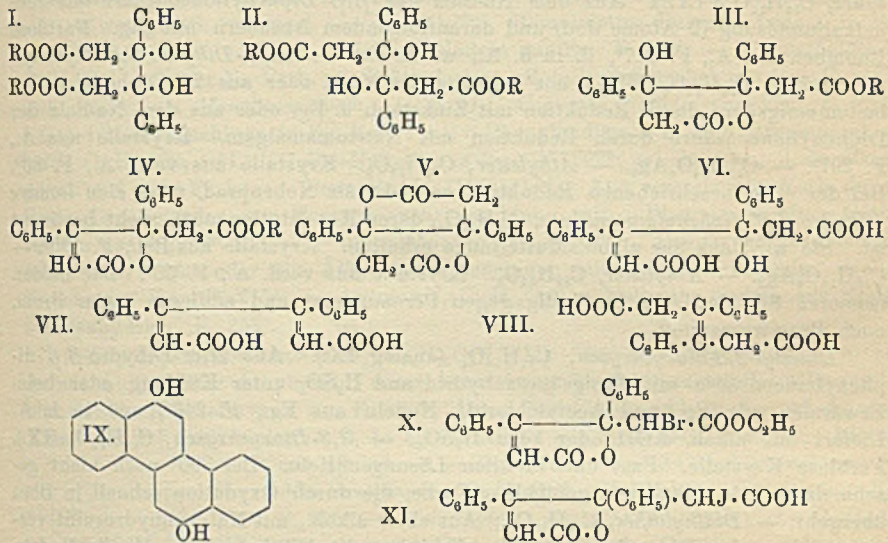
Kurt H. Meyer und Heinrich Wieland, *Über das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze.* Die Frage nach dem Zustand

des in fl. Schwefeldioxyd gelösten, leitenden Triphenylmethyls — Ion oder Radikal — hat die Vf. veranlaßt, die Spektren des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze zu untersuchen. Das Triphenylmethyl besitzt, ebenso wie alle anderen untersuchten Methyle, ein charakteristisches Bandenspektrum mit einem auch bei größerer Verdünnung noch deutlich sichtbaren, scharf abgegrenzten Streifen und einem zweiten weniger deutlichen, während die kontinuierliche Absorption der gelben Carbinolsalzlsgg. bei gleicher Konzentration weit früher im Bereich der kurzwelligigen Strahlen endigt. Es besteht also ein fundamentaler Unterschied zwischen dem freien gelben Radikal und dem gelben Triphenylmethylion. Die gleichartige Färbung des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze ist nur eine zufällige (vgl. dazu u. a. SCHLENK, LIEBIGS Ann. 372. 26; C. 1910. I. 1429; STAUDINGER, CLAR, S. 143). Triphenylmethyl leitet — im Gegensatz zu Triphenylchloroethan und den gelben Carbinolabkömmlingen — nur in fl. Schwefeldioxyd; seine gelbe Lsg. in Bzl., sowie in Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol leiten nicht. Seine Leitfähigkeit kann nicht auf einer bloßen Dissoziation von Hexaphenyläthan in Triphenylmethyl beruhen, es muß vielmehr, wie auch WALDEN und SCHLENK vermuten, B. eines salzartigen Additionsprod. stattgefunden haben. Dies zeigt die Absorption. Die nicht leitenden Lsgg. in organischen Solvenzien zeigen scharf das Radikalspektrum, während in  $\text{SO}_2$  lediglich die kontinuierliche Absorption der ionisierbaren Reihe sichtbar ist. Man kann aus letzterer Lsg., die alles Triphenylmethyl als Ion enthält, das entladene Radikal, das echte Triphenylmethyl, regenerieren, wenn man in  $\text{CO}_2$ -Strom das Schwefeldioxyd verdampft. Man erhält nach dem Lösen des Rückstandes in Bzl. das Bandenspektrum wieder und kann, was bei den  $\text{SO}_2$ -Lsgg. nicht möglich ist, den KW-stoff als Peroxyd ausschütteln. — Es werden die *Absorptionsspektren* für folgende Verbb. mitgeteilt: *Triphenylmethyl*, *p-Tritolylmethyl*, *p-Trichlortriphenylmethyl*, *p-Trijodtriphenylmethyl*, *Triphenylmethylcarbonsäurechlorid*, *Diphenylphenoxyethyl*, *Biphenylenbiphenylmethyl*, *Triphenylcarboniumsulfat* (in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und *p-Trijodtriphenylcarboniumsulfat* (in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2557—59. 23/9. [2/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

**Erich Beschke**, *Über eine Synthese des Chrysens*. (Mitbearbeitet von **Mariam Winograd-Finkel** und **Georg Köhres**.) Bei der Einw. von Zink und Bromessigester auf *Benzil* entstehen in normaler Rk. zwei isomere, optisch-inaktive  $\beta, \beta'$ -Dioxy- $\beta, \beta'$ -diphenyladipinsäureester, die in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie Traubensäure und Mesoweinsäure. Sie werden im folgenden kurz als meso-Ester (I.) und rac.-Ester (II.) bezeichnet. Unter dem Einfluß von SS. geht der meso-Ester erst unter Abspaltung von A. in *2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester* (III.) und dann unter Abspaltung von W. in *1,2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester* (IV.) über, während der rac.-Ester sofort 2 Mol. A. verliert und *2,3-Diphenylpentadilacton* (V.) liefert. Die vorliegende Abhandlung behandelt nur den meso-Ester u. seine Umwandlungsprodd. Der Diphenylcrotonlactonessigester (IV.) läßt sich mit Baryt zu dem Ba-Salz der zweibasischen Oxyssäure (VI.) verseifen, welche im freien Zustand sofort wieder in die Lactonessigsäure übergeht. Mit alkoh. Natronlauge liefert der Lactonessigester *2,3-Diphenylmuconsäure* (VII.) oder deren Estersäure. Die freie S. geht sofort wieder in den Lactonessigester über und ist nur in Form von Salzen und Estern beständig. Bei der Reduktion erhält man aus ihr, neben einer noch nicht aufgeklärten isomeren S. *1,4-Dihydro-2,3-diphenylmuconsäure* (VIII.), die durch Wasserabspaltung in *2,8-Dioxychrysen* (IX.) übergeht.

**Experimenteller Teil.** *Benzil* liefert mit Bromessigester, Zink und Benzol die beiden folgenden isomeren Ester, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in

Bzl. leicht getrennt werden können. *Meso-β,β'-diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäureester*,  $C_{22}H_{20}O_6$  (I.), zwl. in Bzl. Prismen aus Bzl., F. 90°. — *rac.-β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäureester*,  $C_{22}H_{20}O_6$  (II.), ll. in Bzl. Nadeln aus Bzl., F. 137°. — *Diacetylverb. des meso-Esters*,  $C_{26}H_{30}O_8$ . Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 171°. — *2,3-Diphenylpentadilacton*,  $C_{18}H_{14}O_4$  (V.). Aus dem *rac.-Ester* beim Kochen mit Eg. und HCl oder beim Erhitzen über dem F. Sechseckige Tafeln aus Eg., F. 194°. — *β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäure*,  $C_{18}H_{18}O_6$  (analog I.). Aus dem meso-Ester beim Verseifen mit Baryt. Farblose Nadeln, F. 205°. Läßt sich nicht umkrystallisieren, sondern spaltet leicht W. ab. —  $C_{18}H_{16}O_6Ba$ . Krystalle. —  $C_{18}H_{16}O_6Na_2 + 10H_2O$ . Glasklare Rhomben, die leicht verwittern. —  $C_{18}H_{16}O_6Ag_2 + 3H_2O$ . Lichtbeständige, wl. Krystalle. Verliert bei 80° sein Krystallwasser. Das Ag-Salz liefert beim Erhitzen Acetophenon. — *2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester*,  $C_{20}H_{20}O_6$  (III.).

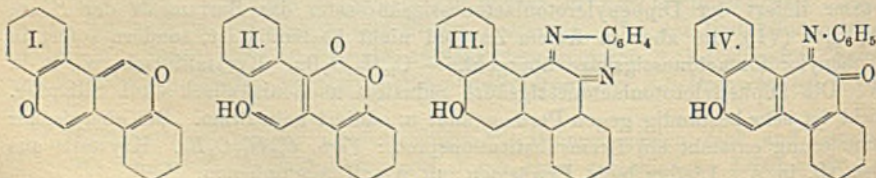


Aus dem meso-Ester beim Kochen mit Eg. und HCl oder beim Verestern der vorstehenden S. Weiße Nadeln aus A., F. 138°, ll. in h. A. und Eg. Liefert beim Erwärmen mit Alkalien *β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäure* zurück. — *2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigsäure*,  $C_{18}H_{16}O_6$  (analog III.). Aus dem Ester beim Erhitzen mit Eg. + HCl oder aus *β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäure* beim Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  und Eg. Krystalle aus A., F. 179°. —  $C_{18}H_{16}O_6Ag$ , zll. in W. Lichtbeständig. — *2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäureester*,  $C_{20}H_{18}O_4$  (IV.). Aus dem meso-Ester mit Essigsäureanhydrid u.  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Glasklare Rhomben aus A., F. 94°, zwl. in k., sl. in h. A. — *2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure*,  $C_{18}H_{14}O_4$  (analog IV.). Aus dem Ester durch Verseifung oder aus *2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester* bei längerem Erhitzen mit Eg. + HCl. Krystalle aus A., F. 184°. —  $C_{18}H_{13}O_4Ag$ , wl., lichtbeständig. Beim Kochen mit Barytwasser liefert der Diphenylcrotonlactonessigsäureester das Bariumsalz der Säure  $C_{18}H_{16}O_6$  (VI.), die aber in freiem Zustand nicht beständig ist, sondern sofort in Diphenylcrotonlactonessigsäure übergeht. —  $C_{18}H_{14}O_5Ba$ . Krystallinisch, wl. in k. W. Die Diphenylcrotonlactonessigsäure reduziert ammoniakalisch-alkal. Silberlsg. nicht, ist sehr beständig gegen Permanganat u. addiert kein Brom. Bei energischer Bromierung entsteht ein Bromsubstitutionsprod.: *Verb.  $C_{18}H_{13}O_4Br$* . Krystalle aus Bzl., sl. in A. Liefert beim Erwärmen mit Alkali Acetophenon.

$\beta,\beta'$ -Diphenylmuconsäure (VII.). Das Na-Salz entsteht aus Diphenylcrotonlacton-essigester beim Kochen mit überschüssiger, alkoh. Natronlauge. Die freie S. ist nicht beständig, sondern geht sofort in 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure über. —  $C_{18}H_{12}O_4Na_2$ . Farblose Nadeln, ll. in W., swl. in A. —  $C_{18}H_{12}O_4Ag_2$ . Lichtbeständiger Nd. —  $\beta,\beta'$ -Diphenylmuconsäuremonoäthylester,  $C_{20}H_{18}O_4$  (analog VII.). Aus Diphenylcrotonlactonessigester mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge. Rötliche Krystalle aus A., F. 140°. Geht beim Kochen mit Eg. in 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester über. —  $C_{20}H_{17}O_4Ag$ . —  $\beta,\beta'$ -Diphenylmuconsäurediäthylester,  $C_{22}H_{20}O_4$  (analog VII.). Aus dem Ag-Salz mit Äthyljodid. Krystalle aus A., F. 72°. Addiert 2 Atome Brom, liefert aber nicht das erwartete Additionsprod.  $C_{22}H_{22}O_4Br_2$ , sondern eine um  $C_2H_5Br$  ärmere Verb.  $C_{20}H_{17}O_4Br$  (X.?). Vierseitige Tafeln aus A., F. 143°, zwl. in A. —  $\Delta^1,2,3$ -Diphenylcrotonlacton-3-jodessigsäure,  $C_{18}H_{13}O_4J$  (XI.). Aus dem Na-Salz der  $\beta,\beta'$ -Diphenylmuconsäure mit Jodkaliumlösung (2 Atome Jod) und darauffolgendem Ansäuern mit Eg. Farblose Rhomben aus A., F. 217°, ll. in h. A., wl. in Bzl. —  $\alpha,\alpha'$ -Dihydro- $\beta,\beta'$ -diphenylmuconsäure,  $C_{18}H_{16}O_4$  (VIII.), aus vorstehender Verb. oder aus 2,3-Diphenylcrotonlacton-essigsäure durch Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. oder aus dem Na-Salz der Diphenylmuconsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam. Krystalle aus A., F. 297°. —  $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ . — Äthylester,  $C_{22}H_{24}O_4$ . Krystalle aus verd. A., F. 86°. Bei der eben beschriebenen Reduktion entsteht als Nebenprod. noch eine isomere Dihydro- $\beta,\beta'$ -diphenylmuconsäure,  $C_{18}H_{16}O_4$ , deren Konstitution noch nicht bestimmt ist. Sie wird aus der alkoh. Mutterlauge erhalten. Krystalle aus Bzl., F. 195°. —  $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ . — Äthylester,  $C_{22}H_{24}O_4$ . Krystalle aus verd. A., F. 56°. Die beiden isomeren SS. sind sehr beständig gegen Permanganat und addieren weder Brom, noch Bromwasserstoff.

Diacetyl-2,8-dioxychrysen,  $C_{22}H_{16}O_4$  (analog IX.). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dihydro- $\beta,\beta'$ -diphenylmuconsäure mit Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  unter Kühlung oder beim Erwärmen mit Eg. und Acetylchlorid. Nadeln aus Eg., F. 246°, swl. in h. A. Liefert mit alkoh. KOH oder konz  $H_2SO_4$ . — 2,8-Dioxychrysen,  $C_{18}H_{12}O_2$  (IX.). Farblose Krystalle. Fast unl. in allen Lösungsmitteln. Bei 360° noch nicht geschmolzen, l. in Alkali mit goldgelber Farbe, die durch Oxydation schnell in Blau übergeht. — Diäthyläther,  $C_{22}H_{20}O_2$ . Aus einer alkoh., mit Natriumhydrosulfat versetzten Lsg. des Dioxychrysens beim Erhitzen mit Diäthylsulfat. Weiße Nadeln aus Eg., F. 207°, swl. in h. A. und Eg. Fluoresciert blau. — Dibenzoylverbindung  $C_{32}H_{20}O_4$ . Krystalle aus Eg., F. 280°, swl. in Eg. — Chrysen,  $C_{18}H_{12}$ . Aus 2,8-Dioxychrysen durch Zinkstaubdestillation. Farblose Schuppen aus Eg., F. 250°. Die Lsg. in Eg. fluoresciert violett. (LIEBIGS Ann. 384. 143—72. 5/10. [24/7.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

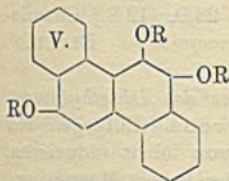
Erich Beschke, *Über das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon*. (Mitbearbeitet von Franz Diehm.) Entsprechend den beim 2,6-Dioxynaphthalin gemachten Erfahrungen läßt sich das in vorstehendem Ref. beschriebene analog konstituierte 2,8-Dioxychrysen (vorst. Ref. IX.) leicht in 2,8- oder amphi-Chrysenchinon (I.) und 8-Oxy-1,2-chrysenchinon (II.) überführen. Das amphi-Chrysenchinon, das durch Oxydation des 2,8-Dioxychrysens gewonnen wird, zeigt geringere Oxydationswirkung als das



amphi-Naphthochinon. Es geht ebenso wie das Dioxychrysen selbst mit Alkali unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in das 8-Oxy-1,2-chrysenchinon über, dessen Struktur als Orthochinon durch verschiedene Umsetzungen bewiesen wird.

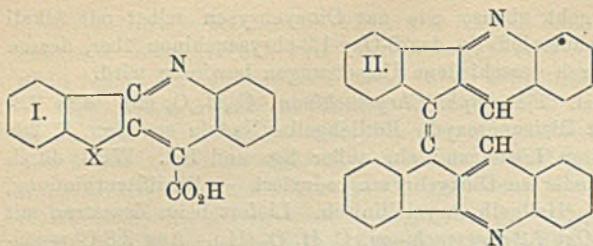
Experimenteller Teil. 2,8-(amphi-)Chrysenchinon,  $C_{18}H_{10}O_2$  (I.). Aus 2,8-Dioxychrysen in sd. Eg. mit Bleisuperoxyd. Rötlichgelbe Nadeln aus Eg. F. 288 bis 290°; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Eg. und Bzl. Wird durch Phenylhydrazin oder  $SO_2$  wieder zu Dioxychrysen reduziert. — Bisulfitverbindung,  $C_{18}H_{10}O_2 \cdot NaHSO_3 + 2H_2O$ . Hellgelb, krystallinisch. Liefert beim Zersetzen mit SS. 2,8-Dioxychrysen. — 8-Oxy-1,2-chrysenchinon,  $C_{18}H_{10}O_3$  (II.). Aus 2,8-Chrysenchinon oder bequemer aus 2,8-Dioxychrysen oder dessen Diacetylverb in alkoh. alk. Lsg. beim Durchleiten eines Luftstroms und nachfolgendem Ansäuern. Dunkelrote Flocken oder Nadeln mit lebhaftem Kupferglanz. Zers. sich über 300°, ohne zu schm.; swl. in allen Lösungsmitteln. Wird weder von Phenylhydrazin, noch von schwefliger S. reduziert. —  $C_{18}H_9O_3Na$ . Blauviolette Pulver; etwas l. in W. — Monoacetylverb.,  $C_{20}H_{12}O_4$ . Hellrote Nadeln aus Eg. F. 252°. — Monoäthyläther,  $C_{20}H_{14}O_3$ . Aus der Na-Verb. mit Diäthylsulfat. Rote Nadelbüschel aus Eg. F. 246°; swl. in A. — Monobenzoylverb.,  $C_{25}H_{14}O_4$ . Gelbrote Nadeln aus Eg. F. 232°. 8-Oxy-1,2-chrysenchinon in Eg. liefert mit o-Phenylendiamin in A. 8-Oxychrysenphenazin,  $C_{21}H_{14}ON_2$  (III.). Gelbe Nadeln aus Eg. F. 292°; wl. in wss., ll. in alkoh. Alkali mit roter Farbe. — Benzoylverb.,  $C_{31}H_{18}O_2N_2$ . Aus vorstehender Verb. durch Benzoylierung oder aus Benzoyloxychrysenchinon mit o-Phenylendiamin. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 270°. — Monoäthylverb.,  $C_{28}H_{18}ON_2$ . Aus Oxychrysenphenazin mit Diäthylsulfat oder aus Äthylloxychrysenchinon mit o-Phenylendiamin. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 215°. — Acetylverb.,  $C_{28}H_{16}O_2N_2$ . Hellgelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 252°.

8-Oxychrysenchinonmonoanil,  $C_{24}H_{16}O_2N$  (IV.). Aus 2,8-Chrysenchinon in sd. A. mit Anilin (oder Äthylanilin) unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Glänzende, blauviolette Krystalle aus A. F. 230°. Über 220° Zers.; zwl. in A., wl. in wss. Alkali mit schwach violetter, ll. in alkoh. Alkali mit dunkelblauer Farbe. Liefert mit SS. oder Alkalien in der Hitze 8-Oxychrysenchinon. — Monoacetylverb.,  $C_{28}H_{17}O_3N$ . Hellbraune Nadeln aus Eg. F. 215°. — Triacetylverb. des 1,2,8-Trioxychrysens,  $C_{34}H_{18}O_6$  (V.). Aus der Monoacetylverb. des Oxychrysenchinons mit sd. Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Farblose Krystalle aus Eg. oder A. F. 195°. — Triäthyläther des 1,2,8-Trioxychrysens,  $C_{24}H_{24}O_3$  (V.). Aus der Na-Verb. des Oxychrysenchinons mit Natriumhydrosulfit, Alkali u. Diäthylsulfat. Farblose Krystalle aus A. F. 142°; sl. in h. A. Die Lsgg. fluorescieren stark blau. Zum Schluß weist Vf. nach, daß auch o-Naphthochinon mit Äthylanilin das bekannte 2-Oxy-p-naphthochinonanil liefert. (LIEBIGS Ann. 384. 173—92. 5/10. [24/7.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.)



POSNER.

E. Noelting und A. Herzbaum, Über die Kondensationsprodukte der Isatinsäure mit Oxythiophen, Indandion und Indanon. Genau wie das Indoxyl (vgl. NOELTING, STEUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3512; C. 1911. I. 324) verhalten sich der Isatinsäure gegenüber Oxythionaphthen, Diketohydrinden (Indandion) und Indanon (Keto-hydrinden). Man erhält in alkal. Lsg. die Na-Salze der Thiochindolincarbonsäure, Chinolylenphenylenketoncarbonsäure u. Chinolylenphenylenmethan-carbonsäure (vgl. I., worin X = NH, S, CO u. CH<sub>2</sub> bedeuten kann). Durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> gewinnt man aus diesen Carbonsäuren das Thiochindolin, Chinolylenphenylenketon und Chinolylenphenylenmethan.



Essigsäure in die freie Säure über; letztere bildet gelbe, mkr., wl. Nadelchen (aus Nitrobenzol) vom unscharfen F. 335°; wl. in Eg. und Aceton; färbt Wolle u. Seide aus saurem Bade schwach gelb an und zieht schwach auf manche Beizen des SCHEURERSchen Streifens; beim Erhitzen über den F. sublimiert *Thiochindolin* (F. 172°) über. — Als Nebenprod. bei der Darst. entsteht ein tieferer, in A. löslicher Körper, wahrscheinlich Thioindirubin u. Thioindigorot. — *Chinolylenphenylketoncarbonsäure*,  $C_{17}H_9O_3N$  (I.,  $X = CO$ ); aus Indandion, Isatin und NaOH; das weiße, unbeständige Na-Salz gibt mit Essigsäure die freie S.; wl. Nadelchen (aus Xylol); schm. bei etwa 340°; färbt Wolle und Seide in saurem Bade u. zieht auf SCHEURERSche Streifen kaum in hellgelben Tönen. — *Chinolylenphenylmethan-carbonsäure*,  $C_{17}H_{11}O_2N$  (I.,  $X = CH_2$ ); aus überschüssigem Isatin, Indanon u. NaOH; schwach gelbe Krystalle (aus Anisol); schm. unter Zers. über 330°; wl. in Toluol und Eg., löslich in Nitrobenzol und verdünnter Essigsäure; gibt beim Schmelzen *Chinolylenphenylmethan*, das auch aus Indanon und o-Aminobenzaldehyd in wss.-salzsaurem Lsg. entsteht; farblose Nadelchen (aus A. + W.); F. 166—167°. HCl-Salz; weiße Nadeln. Bei der Dest. der Carbonsäure mit Bleioxyd entsteht der rote N-haltige, basische Körper (II., vgl. NOELTING, BLUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2469; C. 1901. II. 887). — Die Na-Salze der beschriebenen SS. geben mit Metallsalzen verschieden gefärbte Ndd. Die Farbe vermindert sich sowohl bei den SS. als bei den Salzen von NH bis zu  $CH_2$  herab, ebenso die Affinität zu Gespinnstfasern und Beizen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2585—90. 23/9. [12/8.] *Chemieschule Mülhausen i/E.*)

Experimenteller Teil. *Thiochindolincarbonsäure* (*Chinolylenphenylsulfidcarbonsäure*),  $C_{16}H_9O_2NS$  (I.,  $X = S$ ); aus Isatin, gel. in NaOH, mit Oxythionaphthen, gel. in NaOH. Das weiße Na-Salz, geht schon durch  $CO_2$ , besser mit 50%ig.

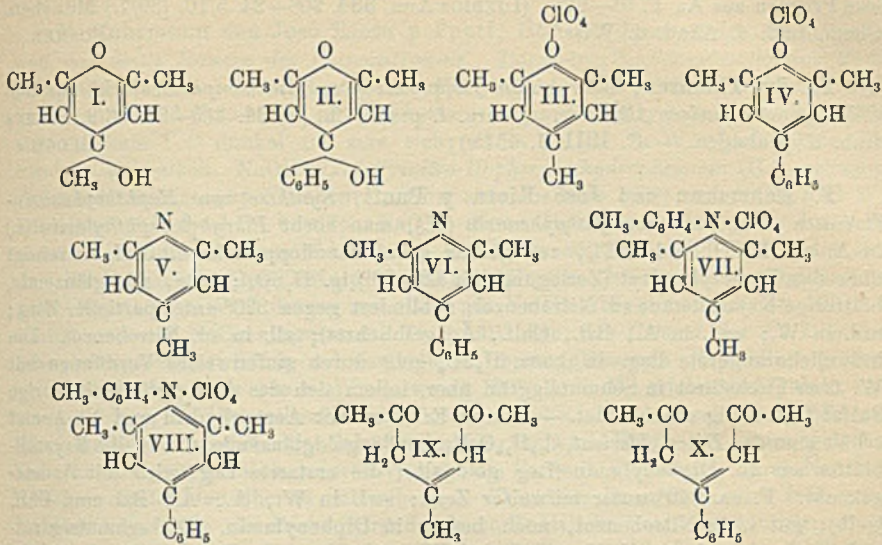
BLOCH.

**Adolf Baeyer und Jean Piccard**, *Untersuchungen über das Dimethylpyron*. (Erste Abhandlung.) I. Die Reduktion des Dimethylpyrons. Entgegen den Angaben von FEIST und von COLLIE läßt sich *Dimethylpyron* leicht reduzieren, wenn man die Eg.-Lsg. mit etwas Salzsäure u. Zinkstaub oder besser Magnesiumpulver behandelt; wobei eine intensive Violettfärbung auftritt. (Nachweis minimaler Mengen von Dimethylpyron.) Die violette Substanz ist wahrscheinlich ein pinakonähnliches Gebilde und liefert ein krystallisiertes Perchlorat, wurde aber noch nicht näher untersucht.

II. Einwirkung der GRIGNARDSchen Lösung auf Dimethylpyron. Theoretisches. Bei der Einw. der GRIGNARDSchen Lsg. auf das Carbonyl des Dimethylpyrons entsteht normalerweise *Trimethyl-* oder *Dimethylphenylpyranol* (I. und II.). Diese Pyranole sind aber in freiem Zustande nicht beständig, sondern erleiden sofort Ringspaltung (s. weiter unten), liefern aber mit Überchlorsäure die sehr beständigen Perchlorate des *Trimethyl-* oder *Dimethylphenylpyrononiums* (III. und IV.). Diese Perchlorate liefern mit Ammoniak fast augenblicklich unter Ersatz des Sauerstoffatoms durch Stickstoff die entsprechenden Pyridinderivate (V. und VI.) und, merkwürdigerweise, auch mit primären Basen, wie z. B. p-Toluidin, die entsprechenden Toluylpyridiniumperchlorate (VII. u. VIII.). Setzt man aus den vorher erwähnten Perchloraten die Pyranole (I. und II.), bezw. die Oxoniumhydr-



oxyde in Freiheit, so zerfallen diese sofort unter Ringspaltung in die betreffenden Diketone (IX. und X.).



Experimentelles. *Perchlorat des 2,4,6-Trimethylpyroxoniums*,  $C_8H_{11}O_6Cl$  (III.). Aus Dimethylpyron mit Methylmagnesiumjodid und Überchlorsäure. Farblose, undeutliche Prismen aus W., F. 141—151° unter Zers., swl. in A. — *Perchlorat des 2,6-Dimethyl-4-phenylpyroxoniums*,  $C_{13}H_{13}O_6Cl$  (IV.). Aus Dimethylpyron mit Phenylmagnesiumbromid und Überchlorsäure. Schwefelgelbe, sechsseitige Blättchen, F. 210—212° unter Zers.; l. in 400 Tln. W. von 20°, unl. in A. *Pikrat*.  $C_{13}H_{13}O$ ,  $OC_6H_5O_6N_3$ . Gelbe Nadeln, F. 193°.

*2,4,6-Trimethylpyridin (p-Collidin) (V.)*. Aus dem Perchlorat des Trimethylpyroxoniums mit Ammoniak. — Perchlorat.  $C_8H_{12}O_4NCl$ . Nadeln aus A., F. 243 bis 244°, ll. in W. *Pikrat*. Gelbe Nadeln, F. 155—156,5°. — *Methylcollidiniumperchlorat*,  $C_9H_{14}O_4NCl$ . Aus dem Jodmethylat des p-Collidins mit Perchlorsäure oder aus dem Perchlorat des Trimethylpyroxoniums mit Methylamin. Farblose Prismen aus W., F. 206—207°. — *2,6-Dimethyl-4-phenylpyridin (VI.)*. Aus dem Perchlorat des 2,6-Dimethyl-4-phenylpyroxoniums mit Ammoniak, F. 58—59°. — *Toluylcollidiniumperchlorat*,  $C_{15}H_{18}O_4NCl$  (VII.). Aus Trimethylpyroxoniumperchlorat und p-Toluidin in sd. A. Unregelmäßige Blättchen, F. 141—142°. — *Toluylphenyllutidiniumperchlorat*,  $C_{20}H_{20}O_4NCl$  (VIII.). Aus Phenyltrimethylpyroxoniumperchlorat u. p-Toluidin in sd. A. Fast weiße Prismen. Erweicht bei 201°, F. 205°.

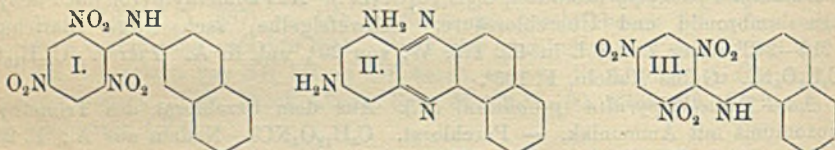
*Δ<sup>3</sup>-4-Methylheptendi-2,6-on (IX.)*. Aus Trimethylpyroxoniumperchlorat mit sd. W. und Bariumcarbonat. Wenig beständiges, farbloses Öl. Liefert mit Überchlorsäure das Trimethylpyroxoniumperchlorat zurück. — *Disemicarbazon*,  $C_{10}H_{18}O_2N_6$ . Schief abgeschnittene Prismen, F. 210—210,5°, swl. in W. und A. — *Δ<sup>3</sup>-4-Phenylheptendi-2,6-on*,  $C_{15}H_{14}O_2$  (X.). Aus Dimethylphenylpyroxoniumperchlorat mit h. W. und Bariumcarbonat. Farbloses Krystallpulver, F. 51°, wl. in W., sl. in A. Sehr unbeständig. Regeneriert mit Überchlorsäure das Dimethylphenylpyroxoniumperchlorat. — *4-Methylheptandi-2,6-on*,  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus *Δ<sup>3</sup>-4-Methylheptendi-2,6-on* durch Reduktion mit Palladiumchlorür u. Wasserstoff. Farbloses Öl,  $Kp_{12}$  95—96°. Weiße Krystallmasse, F. —10 bis —20°. — *Disemicarbazon*,  $C_{10}H_{20}O_2N_6$ . Krystallwarzen, F. 199°, swl. in W. u. A. — *4-Phenyl-*

heptandi-2,6-on,  $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus  $\Delta^{3,4}$ -Phenylheptendi-2,6-on durch Reduktion mit Palladiumchlorür und Wasserstoff. Farblose Prismen aus A., F. 61—62°. (LIEBIGS Ann. 384. 208—24. 5/10. [30/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

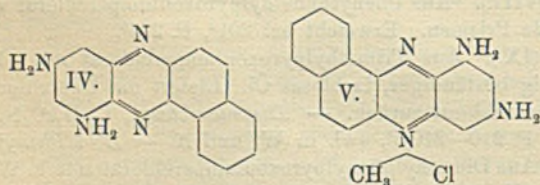
Th. Sv. Thomsen, Über einige Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit den Chlorhydraten einiger Alkaloide. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 410—22. 16/9. STEINS Lab. Kopenhagen. — C. 1911. I. 1515.) BLOCH.

F. Kehrman und José Riera y Puntí, Synthese von Naphthophenazinderivaten. 2,4-Diaminonaphthophenazin (II.), man kocht Pikryl- $\beta$ -naphthylamin (I.) in A. mit  $H_2SO_4$  und  $SnCl_2$ , zerlegt das grüne Zinndoppelsalz mit  $NH_3$  u. reinigt über das Diacetylderivat (Zerlegung mit 60—80%ig.  $H_2SO_4$ ); rote, atlasglänzende, blättrige Krystalle aus sd. Nitrobenzol; sublimiert gegen 320° unter partieller Zers.; unl. in W.; swl. in A., Bzl., Chlf., Ä. (gelblichrot); zll. in sd. Nitrobenzol. Die bräunlichorangerote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  geht durch stufenweises Verdünnen mit W. über Fuchsinrot in Schmutziggrün über, indem sich das dunkelgrüne einsäurige Sulfat fast völlig ausscheidet. — Durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Na-Acetat erhält man das Diacetylderivat,  $C_{20}H_{16}O_2N_4$ ; große, goldglänzende, strohgelbe Krystallblätter aus sd. Diphenylamin (Lsg. goldgelb); die erstarrte Lsg. wird mit A. ausgekocht. F. ca. 340° unter teilweiser Zers.; swl. in W., A., Ä., Bzl. und Chlf. (gelb); gut l. in Nitrobenzol, noch besser in Diphenylamin. Die schmutzig rotviolette Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird auf Wasserzusatz schnell verseift. In der h. Lsg. in Nitrobenzol wird Dimethylsulfat nicht addiert.

1,3-Diaminonaphthophenazin (IV.), aus Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin in analoger Weise wie beim 2,4-Derivat; die Reinigung geschieht auch hier über die Diacetylverb.



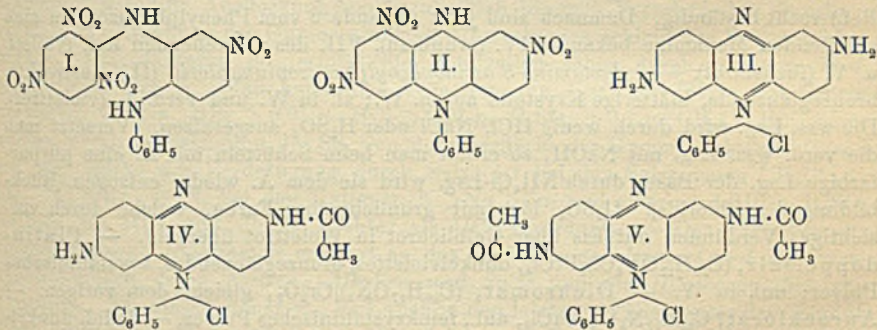
Dunkelrote, körnige Kryställchen aus Xylol; sublimiert unter Zers. bei 290—300°; unl. in W.; nicht unbeträchtlich l. in A. und Chlf. (orangerot); zll. in sd. Xylol u. Nitrobenzol (rot). Die braunrote Lsg. in  $H_2SO_4$  geht durch allmählichen Zusatz von W. über Bordeauxrot in Schmutziggrün über, indem das einsäurige Sulfat ausfällt. — Diacetylderivat,  $C_{20}H_{16}O_2N_4$ ; kleine, gelbe Nadeln aus 2A. + 1Bzl.; F. 320° unter Zers.; zll. in A. und Bzl. (gelb mit grüner Fluoreszenz); unl. in W.



Konz.  $H_2SO_4$  löst mit braunroter Farbe, welche durch Verdünnen mit W. u. Erwärmen in Bordeauxrot übergeht (Verseifung). — 1,3-Diaminomethylnaphthophenazoniumsalze (V.). Das Chlorid wird erhalten, wenn man das Diacetylderivat des 1,3-Diaminonaphthophenazins in h. Nitrobenzol mit Dimethylsulfat behandelt und das Additionsprod. in W. mit HCl kocht; dunkelrote Nadeln aus h. W. durch HCl. Die wss. Lsg. ist dichroitisch, in dicken Schichten schmutzigrot, in dünnen olivengrün; die schmutzigbordeauxrote Lsg. in  $H_2SO_4$  wird durch W. über Violettrot olivenbraun. — Chloroplatinat,

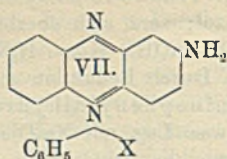
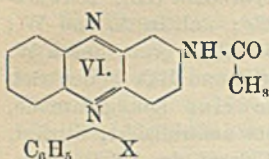
$(C_{17}H_{15}N_4Cl)_2 + PtCl_4$ , feinkrystallinisch, grauschwarz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2618—21. 23/9. [9/8.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) Jost.

F. Kehrman und José Biera y Punti, *Über ein Isomeres des Aposafranins und das dritte Isomere des Phenosafranins. Tetranitro-2,4,6,5'-phenylamino-2'-diphenylamin (I.)*, durch Erwärmen von Pikrylchlorid und 4-Nitro-2-aminodiphenylamin in A. und Behandeln mit Na-Acetat; braungelbe Krystalle (aus Eg.); färbt sich oberhalb 174° dunkel und zers. sich; wl. in A., unl. in W. Liefert beim Behandeln mit alkoh. NaOH 1,3,7-Trinitro-10-phenyldihydrophenazin (II.); schwarzviolette Nadelchen aus Nitrobenzol; zers. sich oberhalb 265°; unl. in A. und W.; mit violetter Farbe l. in h. alkoh. NaOH. Konz.  $H_2SO_4$  löst olivengrün; durch W. entsteht ein dunkelbrauner Nd. Durch Reduktion mit  $SnCl_2$  und HCl bildet sich das Sn-Doppelsalz des Triaminophenyldihydrophenazins (goldglänzende, gelbe Krystalle). Wird dessen wss. Lsg. mit Na-Dicarbonat neutralisiert, filtriert, erhitzt und mit NaCl ausgesalzen, so erhält man das Chlorid des 2,6-Diaminophenylphenazoniums (III.); schwarzviolette, bronzeglänzende Krystalle; größere prismatische Krystalle aus h. W. + wenig HCl; ll. in W. (violettstichigblau), und A. (grünblau); Ä. löst teilweise mit violetter Farbe. Wird durch wenig Mineralsäure fuchsinrot (zweissäuriges Salz). Schwach rauchende  $H_2SO_4$  löst braun, gewöhnliche konz.  $H_2SO_4$  grünblau; durch W. geht die Farbe in Fuchsinrot, durch Neutralisieren in Violettblau über (4 Salzreihen). — Tannierte Baumwolle wird trüb grünlichblau angefärbt; die Farbe wird durch verd. HCl in Rot umgewandelt; durch Waschen erscheint die blaue Farbe wieder; Alkalien und Seife sind ohne Einfluß. In verd. Lsgg. der neutralen violettblauen Salze erzeugte NaOH keine Änderung, konz. werden flockig blau gefärbt. — Chloroplatinat,  $(C_{18}H_{16}N_4)_2PtCl_6$ , schwarzvioletter, krystallinischer Nd., unl. in W.



*Monoacetylderivat* des 2,6-Diaminophenylphenazoniumchlorids (IV.), durch Stehenlassen des Chlorids mit Acetanhydrid; rotbraune Nadelchen durch Aussalzen mit NaCl; nicht ll. in k., ll. in sd. W. (violett). Tannierte Baumwolle wird trüb violett gefärbt.  $H_2SO_4$  löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Eis in Rotviolett übergeht und durch Neutralisieren nicht mehr verändert wird. Rauchende  $H_2SO_4$  löst gelblichrot. — Chloroplatinat,  $(C_{20}H_{17}ON_4)_2PtCl_6$ , dunkelbraunes, krystallinisches Pulver. — *Diacetylderivat* (V.), durch Erwärmen von III. mit Acetanhydrid u. Na-Acetat; braunrote, etwas bronzeglänzende Krystallkörner aus Methylalkohol; wl. in k., zll. in sd. W. (ponceaurot). Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist dichroitisch, in dünner Schicht olivengrün, in dickerer pupurrot, auf Zusatz von Eis ponceaurot. Rauchende  $H_2SO_4$  löst hellbraunrot. Tannierte Baumwolle wird trüb violettrot angefärbt. — Chloroplatinat,  $(C_{22}H_{19}O_2N_4)_2PtCl_6$ , hellbraunroter, messingglänzender, krystallinischer Nd. — Löst man das Monoacetylderivat (IV.) in  $3H_2SO_4 + 1W.$  unter

Eiskühlung, diazotiert, behandelt mit A., dann mit NaCl und  $\text{FeCl}_3$ , so scheidet sich das Fe-Doppelsalz des Acetylisoaposafranins aus (brauner Nd.). Wird dessen wss. Lsg. mit Na-Acetat und Na-Nitrat versetzt, so fällt das Nitrat des Acetylisoaposafranins (VI.); braunschwarze Krystalle aus h. Methylalkohol (zerrieben: rothbraun); l. in W. (gelblichbraunrot). Die sehr verd. Lsg. schmeckt schwach bitter und bewirkt heftiges Kratzen im Schlund. NaOH färbt erst bordeauxrot, dann tritt Verfärbung und B. eines Nd. ein. Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot, durch Eis etwas heller. — Pt-Doppelsalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ ; braunrote Kryställchen; wl.



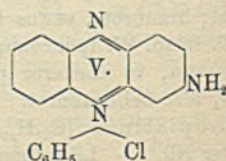
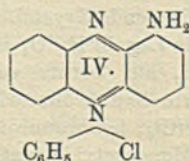
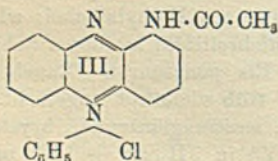
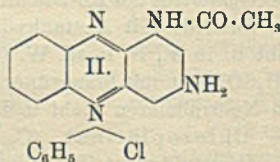
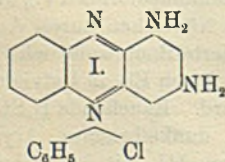
in k. W. — Beim Erwärmen des Nitrats mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt Verseifung unter Bildung der sehr unbeständigen, schmutzigblauen Salze des Isoaposafranins (VII.). —

Chlorid, fast schwarzes, krystallinisches Pulver. — Pt-Doppelsalz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , schwarzes, krystallinisches Pulver; etwas l. in W. (violett). — Die olivengrüne Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch W. reingrün, beim Neutralisieren violett. Erwärmt man die violette, wss. Lsg. des Chlorids oder läßt längere Zeit stehen, so tritt Entfärbung ein unter B. eines Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2622—27. 23/9. [9/8.] Mülhausen i. E. Chemieschule.)

JOST.

F. Kehrmann und A. Masslenikow, *Über ein drittes Isomeres des Aposafranins.*

Das grüne Isophenosafrafin (I.) liefert mit k. Acetanhydrid Verb. (II.). Aus dieser läßt sich die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in 3 entfernen, und es entsteht (III.), durch Verseifen (IV.). Letztere Verb. ist im Gegensatz zum 2-Aminophenylphenazonium (vgl. vorstehendes Ref.) recht beständig. Demnach sind jetzt folgende 3 vom Phenylphenazonium sich ableitenden Monamine bekannt: IV. (grünblau), VII. des vorstehenden Ref. (violett) u. V. (fuchsinrot). — 1-Acetamino-3-aminophenylphenazoniumchlorid (II.), gestreckte, bronzeglänzende, blätterige Krystalle aus h. W.; zl. in W. und verd. A. (violettrot). Die wss. Lsg. wird durch wenig HCl, NaCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgesalzen. Versetzt man die verd. wss. Lsg. mit NaOH, so erhält man beim Schütteln mit Ä. eine purpurfarbige Lsg. der Base; durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wird sie dem Ä. wieder entzogen (Rückbildung des Chlorids).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit grünlichgelber Farbe, welche durch vorsichtiges Verdünnen mit Eis über Gelblichrot in Violettrot übergeht. — Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , dunkelviolett, bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver; unl. in W. — Dichromat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , gleicht dem vorigen. — Aurochlorat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AuCl}_3$ , unl., feinkrystallinisches Pulver. — Jodid, dunkelvioletter, mikrokristallinischer Nd.; fast unl. in W.



*1-Aminophenylphenazoniumsalze* (IV.), man löst das Chlorid des Monoacetyliso-phenosafranins in k. verd.  $H_2SO_4$ , diazotiert, behandelt mit A. und verseift. Durch  $NaNO_2$  erhält man das Nitrat, welches zur vollkommenen Reinigung in das Bromid übergeführt wird; schwarzgrüne, körnige, glänzende Krystalle; zll. in W. (grünlichblau) und A. (blaugrün). Konz.  $H_2SO_4$  löst grünlichgelb; die Lsg. wird durch Eis rötlichgelb, dann grün und durch starkes Verdünnen oder teilweises Neutralisieren blau. Ä. nimmt aus neutraler, wss. Lsg. nichts auf; nach Zusatz von Na-Acetat wird er bläulich, von  $NH_3$ - oder Na-Carbonat dunkelblau. Vollständigen Übergang der blauen Base in den Ä. bewirkt aber erst NaOH. Der blauen äth. Lsg. wird durch  $NH_4Cl$ -Lsg. die Base unter Bildung des Chlorids entzogen. — Chloroplatinat,  $(C_{18}H_{14}N_3Cl)_2$ ,  $PtCl_4$ , grünes, krystallinisches Pulver; fast unl. in k., beträchtlich l. in sd. W. — Dichromat, Jodid, Aurochlorat sind in W. fast unl., dunkelgrüne, krystallinische Ndd. — *Acetylderivat* (III.), durch Behandeln des obigen Bromids mit k. Acetanhydrid + etwas  $ZnCl_2$ . Das Bromid bildet kleine, schokoladenbraune Kryställchen; ll. in k. W. (bordeauxrot). Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist im durchfallenden Licht in dünner Schicht grünlichgelb, in etwas dickerer bräunlichrot; durch wenig Eis wird die Farbe orangerot; durch viel weinrot. — Pt-Doppelsalz,  $(C_{20}H_{16}ON_3Cl)_2$ ,  $PtCl_4$ , dunkelbraunrotes, krystallinisches Pulver; nicht ganz unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2628—31. 23/9. [9/8.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) JOST.

**F. W. Tiebackx**, *Untersuchungen über das System Gummi arabicum-Gelatine*. (Vgl. S. 476.) Setzt man zu einem Sol von Gelatine und Gummi arabicum allmählich S. hinzu, so wird das Kolloid zunächst ausgeflockt (z. B. bei 0,5% Gelatine + 0,5% Gummi arabicum durch ca. 0,002—0,01-n. HCl), dann wieder gel. Durch Erwärmen, Erhöhung der Konzentration (bei konstantem Verhältnis Gelatine : Gummi arabicum) wird die Ausflockungszone schließlich bis zum Verschwinden derselben verkleinert; Erhöhung des Gummi arabicum-Überschusses schiebt das Verschwinden hinaus. Bei stärkeren SS. erfolgt die Peptisation schon durch geringere Konzentrationen der S. Man kann dies Verhalten zur *Best. der Stärke der Säuren* verwerten (0,01-n. HBr > 0,01-n. HCl > 0,01-n.  $H_2SO_4$  > 0,1-n.  $CH_3CO_2H$ ). Salze wirken durch Verdrängung der SS. von der Oberfläche des Gummi arabicum lösend ein (die Stärke der Verdrängung durch Salze ist bei den Salzanionen  $CH_3CO_2 > SO_4 > Cl > Br > SCN$ , bei den Kationen  $K > Na > Zn$ , und zwar wird 0,01-n.  $H_2SO_4$  leichter als HBr und dieses leichter als HCl verdrängt). — Das *Verhalten des Gummi arabicum-Gelatinesols* erinnert an das *Verhalten der Enzyme und Bakterienagglutinationen gegen Säuren, Alkalien und Salze* und die *Hitzekoagulation von Proteinen*. Vf. nimmt daher an, daß auch in den letzteren Fällen unter dem Einfluß einer bestimmten  $H^+$ -Ionenkonzentration sich eine Adsorptionsverb. bildet, die von Säureüberschuß, Alkalien und Salzen aufgehoben wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 61—65. August. [10/7.] Amsterdam.) GROSCHUFF.

## Physiologische Chemie.

**Albert G. Emery** und **Francis G. Benedict**, *Die Verbrennungswärme physiologisch wichtiger Verbindungen*. Mit Hilfe des adiabatischen Calorimeters (BENEDICT und HIGGINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 461; C. 1910. I. 2136) wurde die Verbrennungswärme von 26 organischen Verb. bestimmt; die Resultate (für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck) sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt:

	cal.		cal.
Dextrose . . . . .	3 739	Glykokoll . . . . .	3 110
Lävulose . . . . .	3 729	Hippursäure . . . . .	5 660
Lactose . . . . .	3 737	Tyrosin . . . . .	5 915
Maltose . . . . .	3 776	Harnstoff . . . . .	2 528
Glykogen . . . . .	4 227	Harnsäure . . . . .	2 737
Alanin . . . . .	4 401	Aceton . . . . .	7 429
Allantoin . . . . .	2 584	Äthylalkohol . . . . .	7 104
Asparagin . . . . .	3 065	$\beta$ -Oxybuttersäure . . . . .	4 693
Asparaginsäure . . . . .	2 882	Milchsäure . . . . .	3 615
Kreatin . . . . .	4 240	Glycerin . . . . .	4 323
Kreatinin . . . . .	4 988	Palmitinsäure . . . . .	9 318
Cystin . . . . .	4 137	Stearinsäure . . . . .	9 499
Glutaminsäure . . . . .	3 662	Ölsäure . . . . .	9 423

(Amer. Journ. Physiol. 28. 301—7. 1/9. Boston, Massachusetts. CARNEGIE Institution of Washington.) HENLE.

**Armand Gautier**, *Über den Mechanismus der Variation der Rassen und die molekularen Umwandlungen, welche diese Variationen begleiten.* Die DARWIN-LAMARCKSche Selektions- und Adaptionstheorie vermag keine Erklärung zu geben für die plötzlich auftretenden Veränderungen, welche man häufig bei Pflanzen und Tieren antrifft. Vf. betrachtet als Ursache dieser Veränderungen eine Umwandlung des *Plasmas*, welche nicht sukzessive, sondern plötzlich durch die innige Zusammenwrg., „*Coalescenz*“, zweier verschiedenartiger lebendiger sexueller oder somatischer Plasmata zustande kommt. Als solche *Coalescenzen* kommen in Betracht: Befruchtung, Pflanzung, parasitäre oder virulente Symbiosen, Ausfall bestimmter zymatischer (innersekretorischer) Funktionen. Als unmittelbare Wrg. dieser *Coalescenzen* zeigt sich eine chemische Veränderung der für die Art oder Familie spezifischen Plasmabestandteile (Pigmente, Chlorophylle, Alkaloide, äth. Öle etc.), welche sich, unter Beibehaltung der allgemeinen chemischen Struktur, in Variationen der Seitenketten und ähnlichen, nicht fundamentalen Modifikationen zeigt.

Als typisches Beispiel solcher chemischen Veränderungen werden die verschiedenen Variationen von *vitis vinifera* erwähnt. Jeder Variation entspricht ein spezifisches Pigment. Diese *Pigmente* sind alle analog zusammengesetzt u. geben bei der Hydrolyse ein Phloroglucin und eine aromatische S., welche für jede Rasse besonders variiert ist, aber immer eine analoge Struktur besitzt (Protocatechusäure, Hydroprotocatechusäure, Kaffeesäure etc.). Über andere aus eigenen älteren Publikationen und fremden Autoren zusammengestellte Beispiele für solche durch *intraplasmatische Rkk. ausgelösten Variationen spezifischer Plasmakonstituenten* vgl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 531—39. [11/9.\*]) GUGGENHEIM.

**James Burmann**, *Vorkommen von Mangan in Digitalis purpurea.* Vf. stellt auf Grund umfassender vergleichender Analysen fest, daß die Asche der Blätter von *Digitalis purpurea* und den daraus gewonnenen Präpp. stets manganhaltig ist, während die der anderen Arten (*Digitalis ambigua* und *lutea*) manganfrei ist. Hieraus erklärt sich auch, daß auf den manganfreien Böden der Schweiz die erstgenannte Spezies nicht gedeiht. Der Mn-Gehalt betrug im Mittel 9,02% der Asche. Vf. empfiehlt zur Identifizierung der *Digitalis*art stets auf Mn zu prüfen. Ein schneller Nachweis wird wie folgt geführt: Einäschern von einigen g der Blätter oder des Extrakts. Die grüne oder bläuliche Asche färbt sich auf Zusatz von etwas W. infolge B. von Permanganat violett. (Schw. Wchsch. f. Chem. u. Pharm. 49. 562—63. 7/10. [September.] Aigle.) GRIMME.

J. Bougault und C. Charaux, *Über die Lactarinsäure, eine aus einigen Pilzen der Gattung Lactarius gewonnene Ketostearinsäure*. Die Lactarinsäure wurde in *Lactarius theiogalus* B., *L. plumbeus* B., *L. pyrogalus* B., *L. uvidus* Fr. aufgefunden. Einige *Lactarius*arten enthalten eine andere Fettsäure, vermutlich die von BISSINGER beschriebene. Die Lactarinsäure ist in den Pilzen in freier Form enthalten u. kann diesen leicht durch sd. 90%ig. A. entzogen werden. Blättchen aus 90%ig. A., F. 87°, unl. in W., zl. in den h. organischen Lösungsmitteln, wl. in der Kälte, l. zu 3—4% in Ä. u. Chlf. Zus.  $C_{18}H_{36}O_8$ . Die Alkalisalze sind in k. W. swl., l. in h. W. Äthylester, F. 41°. Oxim, F. 59—61°, nach der BECKMANNschen Umlagerung F. 104°. Durch Na u. A. wird die Lactarinsäure zu einer Oxysäure,  $C_{18}H_{36}O_8$ , F. 83°, reduziert. Acetat, F. 52—53°. Wird diese Oxysäure, die *Dihydrolactarinsäure*, in ihr Jodid verwandelt u. dieses mit Zn u. Essigsäure behandelt, so erhält man Stearinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 572—73. [18/9\*].) DÜSTERBEHN.

G. Doby, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung des „Rollens der Blätter“, einer Krankheit der Kartoffel*. — II. *Die Oxydasen der ruhenden und keimenden Knollen*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 437; C. 1911. I. 26.) Die neueren Unterss. des Vf. lassen eine gewisse Beziehung zwischen dem Gesundheitszustand der Knollen u. deren Gehalt an Oxydasen erkennen. Untersucht wurden 14 gesunde u. kranke Kartoffelproben von verschiedener Herkunft. Im allgemeinen geben die kranken Kartoffeln stärkere Oxydationsrkk., als die gesunden Knollen. Bezüglich der Oxydase u. Anaeroxydase tritt dieser Unterschied wenig hervor, dagegen ist die Wrkg. der *Tyrosinase*, von 2 Ausnahmefällen abgesehen, überall bei den kranken Knollen eine weit intensivere, als bei den gesunden. Beim Keimen nimmt der Tyrosinasegehalt der kranken Kartoffeln stark ab, ev. bis zum völligen Verschwinden. Die Tyrosinase scheint also ein für die Kartoffel notwendiges Enzym zu sein. Die Abnahme des Tyrosinasegehaltes während des Keimens der Kartoffel ist offenbar ein Symptom der erwähnten Krankheit. — Der Tyrosinasegehalt ist bei den Kartoffeln mit dunkler Schale ein größerer, wie bei den hellen Kartoffeln, auch schwankt der Tyrosinasegehalt mit der Herkunft der Kartoffel u. daher wahrscheinlich mit der Zus. des Bodens, mit dem Klima etc. — Jedenfalls bestätigen die neueren Unterss. des Vfs. die Ansicht SORAUERS, wonach in den kranken Kartoffeln eine Störung des enzymatischen Gleichgewichtes eingetreten ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 289—94. 1/10. Magyaróvár.) DÜSTERBEHN.

J. Boselli, *Untersuchungen über die Inulase des Aspergillus niger*. Die Ausscheidung der Inulase durch den *Aspergillus niger* ist eine ununterbrochene und vollzieht sich unter gleichen Bedingungen in Kulturmedien, welche Inulin, Saccharose, Glucose oder Saccharose + Pepton oder andere Kohlenhydrate bestimmter Art enthalten. Die Inulase diffundiert leicht in die Kulturfl., um so schneller, je älter die Kultur ist. Um die Aktivität des Enzyms zahlenmäßig festzustellen, bedient man sich am besten eines 2% Lävulose und zugleich Inulin enthaltenden Nährbodens. Das Optimum der Acidität wechselt mit der Temp.; je höher diese ist, um so geringer ist die Acidität. Wenn man eine bestimmte Menge von S. verwendet, so muß man, um das Optimum zu erhalten, die ihr entsprechende Temp. anwenden; sie liegt ungefähr bei 51°, sobald man Schwefelsäure oder Essigsäure nimmt. Es würde dies ungefähr eine  $\frac{1}{200}$ -n.  $H_2SO_4$  oder  $\frac{1}{12,5}$ -n. Essigsäure für die Temp. von 51° sein. Selbst eine sehr schwache Alkalität hemmt bei jeder Temp. die Wrkg. des Enzyms. Bei einer und derselben Temp. sind die Wrkkg. des Enzyms, die den Optimumkonzentrationen für  $H_2SO_4$  u. Essigsäure entsprechen, fast die gleichen. (Ann. Inst. Pasteur 25. 695—704. 25/9.) PROSKAUER.

Luigi Montemartini, *Reizwirkung von Mangansulfat und Kupfersulfat auf die Pflanze*. Die Verss. des Vf. ergeben, daß sowohl  $MnSO_4$  wie  $CuSO_4$  in sehr verd. Lsgg. eine starke Reizwirkung in bezug auf die Respiration der Pflanzen ausüben. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 564—71. [8/9.] Pavia. Botan. Inst.) GRIMME.

Charles D. Snyder und Martillus H. Todd, *Die Viscosität von Körperflüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen innerhalb physiologischer Grenzen*. Es wurde die *Viscosität des Blutes, Blutplasmas und Blutserums* von Hunden, Katzen und Schweinen bei Temp. zwischen 0 und 45° bestimmt. Die Verss. lehren, daß die Viscosität der genannten Fll. mit sinkender Temp. zunimmt, und daß der Temperaturkoeffizient für Intervalle von 10° mit der Temp. in der Weise variiert, daß man für niedrigere Temperaturbezirke höhere, und für höhere Temperaturbezirke niedrigere Koeffizienten erhält. Die Variation des Temperaturkoeffizienten bewegt sich in derselben Richtung und trägt denselben Charakter wie die Variation des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit chemischer Rkk. und physiologischer Wirkungen. (Amer. Journ. Physiol. 28. 161—66. 1/6. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Charles D. Snyder, *Über die Bedeutung der Veränderung der Größe der Temperaturkoeffizienten bei physiologischen Prozessen*. Die Temperaturkoeffizienten physiologischer Prozesse sind ebenso wenig konstant wie diejenigen der Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge, sondern hängen von der Temp. ab. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß den physiologischen Prozessen chemische Vorgänge zugrunde liegen. Es wird an einer Reihe chemischer Rkk. gezeigt, daß deren Temperaturkoeffizienten mit steigender Temp. kleiner werden. Dasselbe findet bei allen bekannten physiologischen Vorgängen statt. Parallel hiermit geht die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des W., ferner des Eieralbumins, des Peptonplasmas, des Hundebutes. Es ist ferner wahrscheinlich, daß die innere Reibung der Fll. in den Muskeln und Nerven durch die Temp. in gleicher Weise beeinflußt wird. Es werden dann einige Verss. über die Abhängigkeit der Kontraktion und der Verkürzung eines Schilddrötenherzschmittes von der Temp. mitgeteilt, deren Temperaturkoeffizienten mit steigenden Temp. ebenfalls kleiner werden. Vf. nimmt an, daß selbst die einfachsten physiologischen Vorgänge ein Ergebnis von mehreren chemischen sind. (Amer. Journ. Physiol. 28. 167—75. 1/6. Physiol. Lab. d. JOHN HOPKINS Univ.) MEYER.

Olof Thomsen und W. Leschly, *Über die Brandsche Modifikation des Komplement-, „Mittelstückes“*. BRAND hat die Beobachtung gemacht, daß das „Mittelstück“-haltige Globulin sehr schnell nach der Lsg. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. sich so verändert, daß die Lsg. nicht mehr mit dem unveränderten Endstück ein wirksames Komplement zu bilden vermag. Diese Erscheinung tritt jedoch nur dann ein, wenn das Endstück u. das umgebildete Mittelstück gleichzeitig zu sensibilisierten Blutkörperchen hinzugesetzt werden. Vf. haben die Bedingungen studiert, unter denen die BRANDSche Modifikation des Komplementmittelstücks, durch Verdünnen von Serum mit dest. W. und Hindurchleiten von  $CO_2$  niedergeschlagen, entsteht. Die Entstehung der BRANDSchen Modifikation des Mittelstücks hängt von der Stärke der Verdünnung des Serums mit dest. W. ab. Bei 1 Tl. Serum zu 10—20 Tln. dest. W. findet Umwandlung des Mittelstücks in die BRANDSche Modifikation überhaupt nicht statt; bei 1 + 4 ist die Geschwindigkeit, womit die Modifikation eintritt, von der Konzentration und der Temp. der Globulinlsg. abhängig. Der Unterschied in dem niedergeschlagenen Globulin je nach dem Grad der Verdünnung beruht nicht auf der Verschiedenheit der Verdünnung an sich, sondern auf der Verschiedenheit der Salzkonzentration. Die BRANDSche Modifikation wird



in niedergeschlagenem Globulin nicht gebildet, wenn dies mit dest. W. ausgewaschen wird, während Globulin, das nach dem Niederschlagen ungelöst stehen bleibt, nachdem der Albuminteil abgossen ist, aber ohne mit dest. W. ausgewaschen zu sein, so verändert wird, daß es sofort nach der Aufsg. in NaCl-Lsg. in die BRANDSche Modifikation übergegangen ist. Das gleiche gilt, wenn auch in geringerem Maße, von dem Globulinsediment, wenn es nach dem Fällen zentrifugiert wird und dann, ohne daß der Albuminteil abgossen wird, einige Stunden bei 37° stehen bleibt. Wird dagegen das gefällte Globulin in der albuminhaltigen Fl. aufgeschwemmt, aber sonst unter gleichen Umständen gehalten, so wird es nicht modifiziert. Die BRANDSche Modifikation ist schwerlich eine Veränderung des Mittelstückes selbst, sondern es ist eine hemmende Substanz, die anderen Teilen der (Eu-) Globulinfraction angehört. Die Sera verschiedener Tierarten verhalten sich verschieden bezüglich der B. der BRANDSchen Modifikation. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 216—34. 28/9. [13/6.] Kopenhagen. Staatl. Seruminst.)  
PROSKAUER.

Arno B. Luckhardt und Frank C. Becht, *Die Beziehung der Milz zur Fixierung von Antigenen und zur Erzeugung von Immunkörpern.* Wurde einem Hunde eine optimale Dosis eines Antigens (Ziegen- oder Rattenblut) intravenös injiziert, so erfolgte eine partielle Fixierung des Antigens durch die Milz; wurde nämlich die Milz des Hundes entfernt, emulgiert und in die Bauchhöhle eines normalen Hundes gebracht, so erschienen im Serum des letzteren die spezifischen Immunkörper. Nach Einführung einer normalen Milz in die Bauchhöhle eines Hundes erfolgte eine solche Zunahme der Antikörper im Serum des letzteren nicht. Die Einführung von immunisiertem Herzmuskel, Leber, Knochenmark oder Lymphdrüsen ergab in gleicher Weise negative Resultate. Aus dem Angeführten folgt, daß die Milz Antigen fixiert. Der Milz kommt ferner direkt oder indirekt die Erzeugung von Immunkörpern zu, denn Hunde ohne Milz produzierten Hämolyse, Hämagglutinine und Hämopsonine weniger rasch und in geringerer Konzentration als Kontrollhunde unter gleichen Bedingungen. (Amer. Journ. Physiol. 28. 257 bis 274. 1/8. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.)  
HENLE.

Harold L. Higgins und Francis G. Benedict, *Einige Faktoren, welche die Energiemenge des nach schwerer Muskelarbeit ausgeschiedenen Harns beeinflussen.* Im Anschluß an ein von einem Athletenklub veranstaltetes Dauerwettlaufen wurde der Harn von 18 Wettläufern auf seinen Gehalt an C und N und auf seine Verbrennungswärme untersucht. 12 der untersuchten Harnmuster gaben im wesentlichen normale Werte. Bei den 6 übrigen Mustern waren das Verhältnis C-Gehalt: N-Gehalt und das Verhältnis Verbrennungswärme: N-Gehalt auffallend hoch; ersteres betrug bei diesen Mustern 1,03—1,52, letzteres 11,3—16,2. Ursache dieser Erscheinung dürfte eine Störung des Eiweißstoffwechsels sein. (Amer. Journ. Physiol. 28. 291—300. 1/9. Boston.)  
HENLE.

D. R. Hooker, *Die chemische Regulierung des Gefäßtonus, untersucht an den durchströmten Blutgefäßen des Frosches.* Man ließ Lsgg. verschiedener Salze sowie von Harnstoff und CO<sub>2</sub> unter konstantem Druck durch den ganzen Froschkörper hindurchströmen und beobachtete, mit welcher Geschwindigkeit die Fl. ausfloß. Es zeigte sich, daß der Gefäßtonus durch Ca-Ionen und durch O erhöht, durch Na- und K-Ionen sowie durch CO<sub>2</sub> u. Harnstoff erniedrigt wird. Die Muskulatur des Gefäßsystems u. die des Darms reagieren demnach auf CO<sub>2</sub> u. auf O in entgegengesetzter Weise. (Amer. Journ. Physiol. 28. 361—67. 1/9. JOHNS HOPKINS University.)  
HENLE.

**Hugo Kämmerer**, *Verwertung des Plasteinphänomens zur Antitrypsinbestimmung bei Bakterienproteasen*. Die untersuchten Bakterien- und Hefetryptasen zeigten bei der Caseinverdauung sehr deutlich die Erscheinung der Plasteinbildung. Da die charakteristische milchweiße Trübung stets auf einer gewissen Höhe der Proteolyse eintritt, läßt sich die Erscheinung zunächst für den qualitativen Nachweis des proteolytischen Enzyms benutzen. Bei Einw. von Serum auf Trypsine war bei den darauf unters. Tryptasen die Hemmung der Plasteinbildung dann am stärksten, wenn auch die Hemmung der Proteolyse am stärksten war. Ist es richtig, daß man die Erscheinung als eine synthetische Wrkg. des sonst abbauenden Enzyms ansehen kann, so ist dadurch gezeigt, daß die Serumantikörper auch diese Enzymwrkg. hindert. Der sinnfällige Vorgang der Plasteinbildung läßt sich zu einer einfachen Methode der Antitrypsinbest. für die geeigneten Tryptasen ausarbeiten nach Muster der übrigen serologischen Titrationsmethoden, im speziellen auch der GROSS-FULDSchen. (Ztsch. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 235—42. 28/9. [20/6.] München. I. med. Klin.) PROSKAUER.

**Edward Babák**, *Über das Wachstum des Körpers bei der Fütterung mit arteigenen und artfremden Proteinen*. Bei der Darreichung von Muskelsubstanz verschiedener Provenienz an junge Frösche zeigte sich der durch dieselbe Fleischmenge erzielte Körperzuwachs in g für die verschiedenen Fleischsorten verschieden. Diese Verschiedenheiten stehen in Beziehung zu den Verhältnissen der Entw. der Verdauungsröhre bei den mit verschiedenen Muskelsubstanzen aufgezogenen Froschlärven, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Nach der Verfütterung von 100 g	betrug der Körper- zuwachs in g	bildet sich die relative Darmlänge
Muschelfleisch . . . . .	23,2	5,95
Froschfleisch . . . . .	21,3	6,68
Rindfleisch . . . . .	20,1	6,84
Krebsfleisch . . . . .	15,6	7,59

Das Muschelfleisch besitzt also irgendwelche vorteilhafte Eigenschaften gegenüber den übrigen, sogar arteigenen Fleischarten, so daß einerseits die Verdauungsröhre sich kürzer ausgestalten darf und doch die Ernährung der Larven genügt, andererseits, indem das gleiche Gewicht des Muschelfleisches einen größeren Ansatz der arteigenen Substanz ermöglicht als das Froschfleisch selbst. Die angeführten Unterschiede bestehen in derselben Reihenfolge, auch wenn man die in den verwendeten Fleischmengen enthaltene relative Menge der Proteine in Rechnung zieht. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 437—41. Prag. 2/9. [20/7.]) GUGGENHEIM.

**S. La Franca**, *Über die Wirkung der Herzmittel nach den neueren Lehren über die allgemeine Physiologie des Herzens. Klinische und experimentelle Untersuchungen*.

Arzneimittel	Beeinflusste Eigenschaft des Herzens		
	Erregbarkeit	Leitfähigkeit	Kontraktilität
Digitalis . . . . .	negativ	—	positiv
Sparteïn . . . . .	—	—	„
Glucoside von <i>Convallaria majalis</i> . . . . .	positiv	positiv (?)	—
Strychnin . . . . .	„	„	—
<i>Cactus grandiflora</i> . . . . .	negativ (leicht)	—	positiv
Kaffein . . . . .	positiv	positiv (?)	—
NaBr . . . . .	„	„	—
NaJ . . . . .	„	„	—

Die verschiedenen untersuchten Drogen wirken entweder auf den intrakardialen Nervenapparat, oder auf die Faserzelle, bzw. auf beide gleichzeitig, indem sie die betreffenden Funktionen modifizieren. Die Unters. der letzteren ermöglicht es, die speziellen Verhältnisse der Herzaffektion festzustellen und so die Grundlage einer geeigneten *Therapie der Herzaffektionen* zu schaffen. Die aus den Beobachtungen sich ergebenden Schlußfolgerungen erhellen aus der auf S. 1466 stehenden Tabelle. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 427—42. 3/8. Neapel. Inst. f. demonstrative Pathol. d. Kgl. Univ.) GUGGENHEIM.

**John Howland**, *Der Chemismus und Energieumsatz bei schlafenden Kindern*. Die Verss., welche mit 4 Kindern mit einem für kleine Kinder und Tiere besonders konstruierten Calorimeter nach dem Typus Atwater-Rosa-Benedikt vorgenommen wurden, ergaben, daß das Gesetz, daß die Wärmeproduktion proportional ist zu der Oberfläche des Körpers, sich nur für das gut und selbst mäßig ernährte Kind bewährt, aber nicht für das im höchsten Grade abgemagerte Kind zutrifft, bei welchem infolge des großen Mangels an lebendem funktionierendem Muskelgewebe die Wärmeproduktion erheblich vermindert ist. — Ein genauer Vergleich von Stunde zu Stunde u. zwischen verschiedenen Kindern ist bei derartigen Verss. nur möglich, wenn die Bedingungen dieselben sind, und zwar ist das nur während des Schlafes der Fall. Bei zwei Kindern stieg die Wärmeproduktion von 13,72 bzw. 14,85 Calorien per Stde., wenn das Kind schlief, auf 16,13 bzw. 20,58 Calorien per Stde., wenn das Kind wach war und schrie. (Ztschr. f. physiolog. Ch. 74. 1—12. 31/8. [22/6.] New-York. Physiol. Abteil. der Cornell-Univ. u. 1. mediz. Abteil. des Bellevue-Hospitales.) KEMPE.

**Arthur Selig**, *Über die Wirkung der Ringer- und Kochsalzlösung auf den Kreislauf* sollten Blutdruckbestst. an Kaninchen u. Katzen Aufschluß geben. Die Resultate der mit RINGERScher Lsg. vorgenommenen Infusion ergaben beim normalen Kreislauf keine blutdrucksteigernde Wrkg. dieser Lsg. als solcher, vielmehr tritt eine solche erst durch stärkere Füllung des Kreislaufsystems mit dem größeren Flüssigkeitsquantum auf. Hiugegen gelingt es, wenn durch Verblutung oder durch Curare eine nennenswerte Blutdrucksenkung herbeigeführt wurde, schon nach relativ geringen Mengen RINGERScher Lösung den Blutdruck durch längere Zeit auf einem beträchtlich gesteigerten Niveau zu halten. — Nach intravenöser Kochsalzinfusion steigt der Blutdruck schon beim normalen Kreislauf. Diese Blutdrucksteigerung hängt aber nicht mit der Mehrfüllung des Gefäßsystems zusammen, was sich aus der beträchtlichen Erhöhung u. aus der Tatsache ergibt, daß destilliertes Wasser keine Steigerung verursacht. Am deutlichsten kommt die blutdrucksteigernde Wrkg. einer NaCl-Infusion (10—25 cem einer 0,9%ig. Lsg.) bei Verblutungsversuchen zur Geltung. Infusionen gleicher Mengen 5%ig. Lsgg. von Traubenzucker bewirkten ebenfalls eine Blutdrucksteigerung. Doch ist diese weniger hoch als bei der NaCl-Lsg. Nach diesen Verss. ist die RINGERSche Lsg. für indifferente Infusionen am geeignetsten. Will man aber neben der Flüssigkeitszufuhr noch einen Reiz ausüben, so ist NaCl- oder Traubenzuckerzufuhr mehr zu empfehlen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 417—27. 3/8. Prag. Inst. f. exper. Pathol. der deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

**R. Magnanimiti**, *Einfluß der Blausäure auf die Ausscheidung des Harnschwefels*. Von subletalen Dosen HCN wurde eine Hemmung des oxydativen Stoffwechsels erwartet, welche sich in einer Zunahme des Neutral-S im Harn widerspiegeln sollte. Die in Kaninchenverss. ausgeführten N- u. S-Bestst. ergaben bei verminderter Harnausscheidung eine prozentuell vergrößerte S-Menge. Die

Zunahme betraf aber nur den sauren und nicht den neutralen S, der sowohl in absoluter Hinsicht als in seiner Beziehung zum Gesamt-S eine kleine Verminderung zeigte. Wenn man den Neutral-S als oxydative Vorstufe des Säure-S betrachtet, so stehen diese Befunde mit der anerkannten oxydationshemmenden Wrkg. des HCN nicht im Einklang. Sie lassen sich jedoch erklären, wenn man den Neutral-S als eine im Gegensatz zum sauren S vom Eiweißumsatz unabhängige Stoffwechselgröße auffaßt, welche unter dem Einfluß des Giftes eine Verminderung erfährt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 210—216. 1/9. Sassari Univ. Inst. f. gerichtl. Medizin.)

GUGGENHEIM.

**Eduardo Filippi**, *Pharmakologische Eigenschaften des Adalins (Bromdiäthylacetylcarbamid)*. *Adalin* ( $C_9H_9Br_2$ ) $\cdot$ C(Br) $\cdot$ CO $\cdot$ NH $\cdot$ CONH $_2$  erwies sich in Verss. an Fröschen (Immersion in Adalinlg., Cardiograph v. ENGELMANN) und Kaninchen (orale Administration) als Sedativum, welches für Kaninchen in Dosen von 0,7 pro kg giftig wirkt, mit 0,64 pro kg Narkosen erzeugt und mit 0,53 g einen leichten, aber ziemlich andauernden Schlaf hervorruft. Er übt keine Herzwrkg. aus. Die Lsg. erfolgt erst im alkal. Darmsaft. Im Harn wird es zum Teil unverändert ausgeschieden. Der größte Teil findet sich als in Ä. l. Br-haltige S. vom F. 87—88° u. der wahrscheinlichen Formel ( $C_9H_9$ ) $_2$  $\cdot$ CBr $\cdot$ COOH. Nur nach Verabreichung toxischer Dosen wird anorganisches Br abgespalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 233—240. 1/9. Florenz. Mediz. chem. Lab.)

GUGGENHEIM.

**Guido M. Piccinini**, *Viscosimetrische und kryoskopische Veränderungen des Blutes durch die Verwendung von Antipyrin, Phenacetin und Antifebrin*. Normalen Hunden wurden die zu untersuchenden Antipyretica in einmaligen großen Dosen (5, 3, 2 g) oder in wiederholten kleinen (0,10 pro kg) per Schlundsonde eingegeben und im defibrinierten Blut u. im Serum der Viscositätskoeffizient u. die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Die *Viscosität und die molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung des Serums* werden durch jedes der 3 Präparate vergrößert. Die Zunahme beruht wahrscheinlich auf der, durch die Antipyretica verursachten Veränderungen bzw. Vermehrung der Serumeiweißkörper (vgl. CERVELLO, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 64. 407; C. 1911. I. 1430). Die Veränderung des kryoskopischen Verhaltens wird daneben noch durch die vergrößerte Alkalescenz des Blutes bedingt. Im Gegensatz zum Serum zeigt das defibrinierte Blut nach Eingabe von *Antipyrin* eine Abnahme der Viscosität, deren Ursache in den, durch die Alkali- u. O-Vermehrung des Blutes hervorgerufenen Form- u. Elastizitätsveränderungen der Blutkörperchen liegt. Nach Verabreichung von *Antifebrin* und *Phenacetin* ist die Viscositätskonstante des defibrinierten Blutes vergrößert. Die Zunahme wird durch hämolytische Vorgänge bestimmt, welche durch diese Anilinabkömmlinge ausgelöst wurden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 193—209. 1/9. [Juni]. Bologna. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**D. R. Joseph und S. J. Meltzer**, *Über die Giftigkeit des sauren Fuchsin bei entherzten Fröschen*. Wie das Morphin (vgl. S. 96) zeigte sich auch das saure *Fuchsin* an entherzten Fröschen bedeutend giftiger als an solchen mit normalem Zirkulationsapparat. Während bei diesen 1—4 mg pro g Frosch nötig war, um Konvulsionen zu erzeugen, genügten bei jenen schon  $\frac{1}{40}$  mg pro g. Ferner war die Eintrittszeit ungewöhnlich abgekürzt. Sie betrug für die entherzten Frösche durchschnittlich 16 Minuten, für die normalen gewöhnlich viele Stdn. Die geringere Giftigkeit bei normaler Zirkulation beruht wahrscheinlich auf der Wrkg. neutralisierender Substanzen, die dem Blut aus gewissen Körperteilen zugeführt werden. Hierfür spricht die Tatsache, daß bei Injektion in die Aorta  $\frac{1}{125}$  mg Fuchsin pro

g Frosch konvulsionserregend war, während bei intravenöser Injektion  $\frac{1}{2}$  g noch keine Krämpfe erzeugte. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 483—85. 16/9. [23/8.]. New-York. ROCKEFELLER Inst. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Philip H. Mitchell und George Smith, *Die physiologischen Wirkungen der Alkaloide von Zygadenus intermedius*. Es wurde die Einw. eines von HEYL und RAIFORD (vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. 33. 206; C. 1911. I. 823) den Autoren zur Verfügung gestellten Alkaloidgemischs aus verschiedenen Teilen von Zygadenus intermedius auf Meerschweinchen, Frösche und Hunde untersucht. Die tödliche Dosis für Meerschweinchen betrug bei intraperitonealer Injektion 0,0046—0,0051 g pro 100 g Körpergewicht. Im übrigen bestanden die Hauptvergiftungssymptome bei den Meerschweinchen u. Hunden in starkem Speichelfluß, Erbrechen, häufiger Defäkation und in Störungen der Atmung und der Herztätigkeit. (Amer. Journ. Physiol. 28. 318—29. 1/9. BROWN University.) HENLE.

Maurice Arthus und Boleslawa Stawska, *Gifte und Gegengifte*. Die mit Gemischen von Toxinen u. Antitoxinen von Cobra, Lachesis lanceolatus, Crotalus terrificus an Kaninehen ausgeführten Toxiditätsprüfungen lassen in der *Neutralisation der Gifte und Gegengifte* keinen langsam verlaufenden diastatischen Vorgang sondern eine momentan erfolgende chemische Rk. vermuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 355—57. [31/7.\*].) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

L. Lewin, *Über nitrose Gase und eine neue Schutzeinrichtung gegen ihre Giftwirkung in der Metallbeizerei*. Als Schädiger der Gesundheit müssen das NO und die daraus hervorgehenden NO<sub>2</sub> und das polymere N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Frage kommen. Da weder NO<sub>2</sub> noch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> unverändert bleiben, so ist die Annahme berechtigt, daß — wenn auch nur kleine Mengen — von HNO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei der Einw. der „nitrosen Gase“ auf den Menschen beteiligt sind. Vf. geht auf die Folgen der Einatmung von nitrosen Gasen ein, sowohl auf die akute Vergiftung, als auch auf die durch dauernde Einw. derselben hervorgerufene, u. auf die Abhilfen gegen die Gefahren durch nitrose Gase bei der Metallbeizung. Vf. fordert 1. die Unterbringung der Beizerei in einem geschlossenen entlüftbaren u. heizbaren Raume mit einem Fußbodenbelag, der jedes Eindringen von S. ausschließt. — 2. Die Benutzung von säurefesten Gefäßen, die durch einen von sauren Gasen u. Salpetersäurespritzern nicht angreifbaren Metalldeckel abgeschlossen werden können. — 3. Die Absaugung am Säuregefäß selbst und die Fortführung der nitrosen Gase und ihre möglichste chemische u. toxische Inaktivierung. — 4. Der Schutz der Arbeiter gegen die kleinen Gasmengen, die beim Herausheben eines mit Beizgut geladenen, von der S. unangreifbaren Metallkorbes aus dem Säurebehälter frei herauskommen und 5. eine Ausschaltung der Händearbeit mit dem Metallkorb für den Prozeß des Eintauchens. Vf. beschreibt die nach diesen Grundsätzen im Kabelwerk Oberspree der Allgem. Elektrizitätsgesellschaft eingeführten Vorkehrungen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 401—17. Berlin.) PROSKAUER.

Eduard Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel*. Dank der Tätigkeit unserer Nahrungsmittelkontrolle haben die groben Fälschungen bedeutend nachgelassen, hauptsächlich findet man noch künstliche Färbungen zum Vortäuschen besserer Qualität. Vf. behandelt in längerer Arbeit, die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben läßt, Ernte, Aufbereitung und Aus-

sehen von Kaffee, Thee und Cacao der wichtigsten Ursprungsländer, die Handelsware und Zubereitungen daraus. Beim Kaffee wird die künstliche Färbung benutzt hauptsächlich zum Schönen minderwertiger Sorten u. zur Verdeckung von Havarierschäden, beim Thee hat man vor allem bei grünem Thee auf Färbung zu fahnden, jedoch auch schwarzer Thee unterliegt dem Verf., um ausgelaugten guter Ware beizumischen. Von Kakaopräp. kommen in erster Linie die sogen. Chokoladen- oder Suppenmehle in Betracht, aber auch minderwertige Kakaopulver und Chokoladen bleiben nicht verschont. Die wichtigsten Färbemittel und -Verf. sind erläutert, sowie die Methoden zu ihrem Nachweis. Beigegeben sind Gutachten aus Wissenschaft und Praxis, sowie Urteile der Gerichte, woraus erhellt, daß allerorts die künstliche Färbung als Verfälschung angesehen wird. (Pharm. Zentralhalle 52. 813—18. 3/8. 839—43. 10/8. 866—68. 17/8. 893—97. 24/8. 919—24. 31/8. 948—53. 7/9. 967—71. 14/9. 998—1004. 21/9. 1062—67. 5/10.) GRIMME.

**Ch. Brioux**, *Fettgehalt der Milch von Kühen normannischer Rasse*. Die Verss. wurden ausgeführt mit 185 Kühen. Es ergab sich, daß 60% der Tiere über 3000 kg Milch während der Laktation lieferten, 20% 4—5000 kg und 3,2% über 5000 kg, 14,5% hatten einen mittleren Fettgehalt bis 3,5%, 37,1%, 3,5—4,0%, 39,8%, 4,0 bis 4,5% und 8,6% 4,5—5,0% Fett. (Ann. des Falsifications 4. 470—74. Sept. Seine-Inferieure. Landw. Versuchsstation.) GRIMME.

**H. W. Houghton**, *Die Wirkung niederer Temperaturen auf Kükenfleisch*. In der Einleitung gibt Vf. eine Zusammenstellung der verschiedensten Arbeiten über den Einfluß niederer Temp. auf Fleisch. Das Lagern von *Kükenfleisch* bei Temp. von  $-6$  bis  $+6^{\circ}$  F. ruft während der Dauer von 5 Monaten chemische u. physikalische Änderungen hervor. Die Analysen sind nach den Methoden des Bulletin 107, Revised Bureau of Chemistry, U. S. Department of Agriculture angefertigt u. muß auf die Einzelheiten derselben auf das Original verwiesen werden. Die Hauptergebnisse sind folgende: Das Fleisch ist durch das Lagern weich geworden und hat einen charakteristischen Geruch angenommen. Feuchtigkeit und Ä.-Extrakt sind wenig geändert. In den hellen Fleischteilen ist der  $\text{NH}_3$ -Gehalt vergrößert u. in den dunklen Teilen eine Verminderung der wasserlöslichen Stickstoffmenge, der gesamten festen Bestandteile, sowie der organischen extrahierbaren Körper. Innerhalb der ersten 30 Tage tritt eine Verminderung des koagulierenden Stickstoffs im hellen sowie im dunkeln Fleisch ein, sowie eine Vermehrung der Aminosäuren, der Proteosen und der Peptone. Eine Vermehrung des löslichen Phosphorgehalts tritt nach längerem Lagern ein, sowie die B. von etwas flüchtigem Schwefel, die Jodzahl ist größer, der Brechungsindex des Fettes jedoch kleiner. Die Art der kalten Lagerung hemmt die Wirkung der vielen Enzyme, nachgewiesen wurden Peroxydase, Katalase, Protase, Invertase und ein stickstoffreduzierendes Enzym. (Journal of Ind. and Engin. Chem. 3. 497—506. Juli. [26/4.] Bureau of Chemistry, U. S. Dept. Agriculture.) STEINHORST.

**Josef Adorján**, *Zusammensetzung ostungarischen Sauerrahmes*. Der Fettgehalt ist im Mittel 20%, selten weniger als 15%, weshalb letzterer Wert als Mindestgehalt für ganz Ungarn in Vorschlag gebracht wird, da auch die westlich gelegenen Versuchstationen zu ähnlichen Ergebnissen gelangten. (Ztschr. f. Untere Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 297—300. 1/9. [28/4.] Debreczin. Kgl. Ung. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

**E. Feder**, *Zur Zusammensetzung des Sauerkrautes*. Der Gehalt des Sauerkrautes an Zucker scheint sehr schwankend zu sein; Vf. konnte in verschiedenen

Proben keinen reduzierenden Zucker nachweisen, dagegen bestand stets ein Teil der N-freien Extraktstoffe (nahezu 10% der Trockensubstanz) aus Mannit, der durch Darst. des Acetats (F. 118,5°, VZ. 771 [berechnet 773]) als solcher identifiziert wurde. F. des Mannit selbst 166,5°. Zur ungefähren quantitativen Best. des Mannits wurden 150—200 g Sauerkraut getrocknet und dann im SOXHLETSchen App. mit 90%ig. A. extrahiert; die sich abscheidenden Krystalle, die noch NaCl beigemengt enthielten, wurden zur Reinigung aus A. umkrystallisiert. 4 Proben Sauerkraut ergaben für (%):

W.	Milch-				Roh-			
bei 100°	N-Substanz	Fett	säure	Zucker	Mannit	faser	Asche	NaCl
90,84	1,68	0,28	1,75	—	0,80	0,92	1,40	0,78
88,00	1,31	0,38	1,22	0,80	0,97	0,87	4,04	3,31
89,00	1,46	0,38	1,78	—	1,16	1,02	2,20	1,45
88,40	1,37	0,31	1,33	1,31	1,01	0,98	3,05	2,34

Zur Best. des Zuckers u. der S. (als Milchsäure berechnet) wurden 50 g Sauerkraut verschiedentlich mit stets neuen Mengen W. erst k., dann h. ausgezogen u. abgepreßt; die vereinigten Filtrate wurden auf 500 ccm aufgefüllt. In 50 ccm davon wurde die S. mit  $\frac{1}{4}$ -n. KOH titriert; 400 ccm davon wurden eingedampft, mit Bleisüßig und darauf mit Natriumphosphat behandelt u. im Filtrate der Zucker nach FEHLING als Glucose bestimmt. Konz.  $H_2SO_4$  und ebenso konz. HCl färben Sauerkraut rotviolett, erstere auch den wss. Auszug beim Unterschichten. Der wss. Auszug reduziert  $KJO_3$ , welche Eigenschaft auch einer Abkochung von ungesäuertem Weißkohl zukommt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 295—96. 1/9. [30/4.] Aachen. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

E. Kayser und H. Delaval, *Beitrag zur Kenntnis des klebrigen Brotes*. Vff. haben aus der Krume des Pariser Weißbrotes eine das Klebrigwerden des Brotes hervorrufende *Mikrobe* isoliert. Dieselbe bildet schwach gekrümmte Stäbchen von 3—6  $\mu$  Länge u. 0,4—0,6  $\mu$  Breite, in der Regel einzeln, bisweilen auch zu zweien auftretend, in jungem Zustande sehr beweglich. Die eiförmigen Sporen von 1  $\mu$  Durchmesser widerstehen 30 Minuten lang der Einw. des Wasserdampfes u. vermehren sich zwischen 15 u. 37°, am besten bei 33°. Die Kultur der Mikrobe wird durch Zusatz von  $CaCO_3$  begünstigt, durch Milchsäure bereits in Mengen von 0,2% nachteilig beeinflusst. In Brot entwickelt sich die Mikrobe rasch unter reichlicher Sporenbildung. Das Brot nimmt hierbei eine braungelbe Farbe u. klebrige Stellen an, die einen sehr unangenehmen, an Baldriansäure und Terpentinöl erinnernden Geruch entwickeln. In Kleberbrot entwickelt sich die Mikrobe nicht, in geringem Maße auch nur nach Zusatz von etwas Maltose. Stärke wird durch die Mikrobe unter schwacher Rotfärbung verzuckert. Maltose wird von der Mikrobe als Kohlehydratnahrung, Asparagin u. vor allem Popton als N-Nahrung bevorzugt. Saccharose u. Lactose werden invertiert.

Im Brot greift die Mikrobe sowohl die Stärke, als auch die N-Substanz an, wobei A., Essigsäure, Baldriansäure, Acetylmethylcarbinol u. die Zerfallprodd. der N-Substanz entstehen. Ein Zusatz von 1,9—2 g Milchsäure zum kg Teig genügt bei 30, bezw. 45 Minuten langem Backen, um die Entw. der Sporen in einem 250 bis 500 g, bezw. 1000 g schweren Brot zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 576—78. [18/9\*].) DÜSTERBEEN.

Hamill, *Bleichen und Schönen von Mehl*. (Vergl. das nachfolgende Ref.) Der Handel der verschiedenen Länder verlangt Mehle von großer Weiße. Da die Herst. dieser meist nur mit großem Materialverlust verbunden ist, greift die Technik oft

zu chemischen Bleichmitteln. Von allen vorgeschlagenen Methoden hat nur das Verf. mittels Stickoxyd eine praktische Bedeutung. Der Nachweis von Bleichungen ist oft sehr schwer, besonders da Mehle unschwer Nitrite aus der Luft aufnehmen. In der Regel kann man sagen, daß ein Gehalt von mehr wie 1 NaNO<sub>2</sub> auf 1000000 Mehl dieses sehr verdächtig der Bleichung macht. Stickoxyd verschlechtert die Eigenschaften des Mehls; durch künstliche Verdauungsverss. ist festgestellt worden, daß die Pepsinverdauung gehemmt wird, während es auf die Trypsinverdauung keinen Einfluß hat. — Außer Nitriten werden zum Bleichen Zusätze von W., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder Phosphaten des Ca, Mg, K u. Na beobachtet. Die Versuchung eines Zusatzes dieser Verbb. liegt für den Fälscher um so näher, da dadurch die Elastizität des Klebers vergrößert, die Backfähigkeit des Mehles also verbessert wird. (Ann. des Falsifications 4. 476—77. September.) GRIMME.

**Monier Williams**, *Chemische Veränderungen, welche beim Bleichen von Mehl beobachtet werden können.* (Vgl. das vorst. Ref.) Vf. hat die Einw. von Stickoxyd auf Mehl näher studiert. Je 200 g Mehl wurden in einem Kolben mit genau abgemessenen Mengen reinem Stickoxydgas geschüttelt, bis die roten Dämpfe verschwunden waren. Die letzten Reste des Gases wurden mit NaOH absorbiert und das gebildete NaNO<sub>2</sub> bestimmt.

Es war so möglich, bis zu 1,579‰ Stickstoff durch Mehl zu absorbieren. Die so behandelten Mehle wurden nach dem Befeuchten mit W. colorimetrisch untersucht. Das Optimum für die Bleichwirkung liegt zwischen 30—100 cem Stickoxyd pro kg Mehl. — Nitrate und Nitrite wurden in wss. Auszuge des Mehles nach GRIESS-LOSVAJ bestimmt, indem die Lsg. mit Sulfanilsäure u. salzsauren  $\alpha$ -Naphthylamin in essigsaurer Lösung versetzt, und die entstehende Färbung colorimetrisch mit einer Standardlg. von NaNO<sub>2</sub> verglichen wurde. Die erhaltenen Werte bleiben einige Tage konstant, dann aber tritt rapider Rückgang ein, am meisten bei den stärkst gebleichten. — Behandelt man das wss. Extrakt mit Kupfer-Zink-Legierung nach GLADSTONE und DALE, so lassen sich 60% des Stickoxyds als NH<sub>3</sub> wiedergewinnen, woraus sich ergibt, daß der größte Teil des angewandten Gases nicht chemisch gebunden wird. Nach 22 Tagen konnten noch 33% als NH<sub>3</sub> gewonnen werden. — Stickoxyd zerstört die Backfähigkeit durch Hydrolyse des Glutens. Die in W. l. Stickstoffsubstanzen werden dadurch erhöht. — Untersucht man das Fett direkt nach der Bleichung, so findet man kaum eine Veränderung der Konstanten, das einige Tage nachher extrahierte Fett ist stark viscos und besitzt ganz andere Eigenschaften:

	Naturelles Mehl	Gebleichtes Mehl mit 100 cem Stickoxyd pro 1 kg	Gebleichtes Mehl mit 300 cem Stickoxyd pro 1 kg
D. <sup>90</sup> <sub>15</sub> . . . . .	0,946	0,952	0,985
Jodzahl (HÜBL) . . . . .	96,7	92,6	60,7
VZ. (C. J.) . . . . .	97,1	94,5	61,9
VZ. (KÖTTSTORFER) . . . . .	282,4	284,7	297,0
E. der Fettsäuren . . . . .	158,1	159,4	166,3
REICHERT-WOLLNYSche Zahl . . . . .	26,5°	28,0°	32,4°
SZ. (C. J.) . . . . .	0,8	0,9	3,5
Gesamtstickstoff . . . . .	22,3	20,0	22,1
	0,83%	0,89%	0,96%

Die Wrkg. von Ptyalin (Speichel) auf die Hydrolyse der Stärke ist bei gebleichtem Mehl erhöht, die Hydrolysierungsdauer ist sehr verkürzt. — Die Arbeit



des Vf. ist an zahlreichen Kurventabellen erläutert, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Ann. des Falsifications 4. 478—84. September.) GRIMME.

**Proskauer, Bericht über die Tätigkeit des städtischen Untersuchungsamtes für hygienische und gewerbliche Zwecke zu Berlin für die Zeit vom 1. April 1909 bis 31. März 1910.** Aus dem wissenschaftlichen Teil dieses Berichtes sei folgendes hier referiert. I. Chemische Abteilung (Vorsteher G. FENDLER). Der *Kalkgehalt der Milch von ausschließlich mit Rieselgras gefütterten Kühen* erwies sich als ein durchaus normaler (im Mittel 0,16 g CaO in 100 ccm Milch), und stimmt mit dem der Milch normal ernährter Kühe überein. — Eine Probe *Kaviar* enthielt nicht unbedeutliche Mengen Borsäure. — *Neues Hacksalz* von der Firma BRÜNNING u. AHO SEETH, von dem laut Gebrauchsanweisung mindestens 10 g auf 1 kg Fleisch verwendet werden sollen, bestand aus einem Gemisch von Natriumphosphat, Natriumbenzoat und Aluminiumacetat. — Der Bericht enthält die Analysen von *Bieren* aus verschiedenen Berliner Brauereien. 4 Proben „*Malzbier*“ zeigten D. von 1,0201—1,0240, A. 1,33—2%, Extrakt 5,79—6,78%, Mineralstoffe 0,086—0,11%,  $P_2O_5$  0,014—0,027%, N 0,024—0,033%. Salicylsäure war nicht vorhanden; künstlichen Süßstoff enthielt eine Probe. — 2 Proben *Berliner Weißbier* besaßen eine D. von 1,0077 und 1,0086, Extrakt 3,14 u. 3,62%, A. 2,43 u. 3,02%, Stammwürze 7,96 und 9,55%, Vergärungsgrad 60,5 und 62,1, Mineralstoffe 0,14 und 0,043%, N 0,057 und 0,044%. — In 3 Proben *Zigaretten*, von denen die Probe C. als nicotinarms bezeichnet wurde, fand sich A. 1,36, B. 1,86 und C. 1,47% Nicotin (in der Trockensubstanz). — *Thiels Gesundheitskaffee* erwies sich als reiner, von fremden Bestandteilen freier Feigenkaffee mit 4,05% Asche u. 68,6% wss. Extrakt. — *Automors* erwies sich von stark saurer Rk., D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 1,216, u. enthielt 14,7% freie  $H_2SO_4$ , 12,08%  $H_2SO_4$  in Form von sulfurierten Phenolen, bezw. KW-stoffen. — *Pyricit*, ein als Desinfektionsmittel in den Handel gebrachtes Präparat, besteht aus Natriumdisulfat und Borsäure.

Die in der städtischen *Fleischvernichtungs- und Verwertungsanstalt in Rüdnitz* gewonnenen *Fette* enthielten 99,21—99,68% Fett, 0,25—0,64% W., 0,48—1,33% Unverseifbares; ihre Acidität schwankte zwischen 5,5 (beim Schweinefett) bis 66 beim dunklen Tierkörperfett. *Tierkörpermehl*, aus derselben Anstalt, enthielt bei 93,3% Trockensubstanz 22,53% Mineralstoffe, 8,87%  $P_2O_5$ , 14,19% Fett, 7,78% N. — *Achenbachs Futtermittel* bestand hauptsächlich aus den Rückständen der Rüböl- u. Leinölgewinnung, nämlich aus Schalen- und Keimlingsbestandteilen der Samen von Raps, Rübsen u. Lein, daneben noch Kleiebestandteile (Haferkleie). Die chemische Unters. ergab 12,29% W., 24,1% Rohprotein, 12,1% Rohfett, 7,7% Mineralstoffe, 7,53% Rohfaser. — *Verrottetes Hausmüll*, das zur Verbesserung eines zur Anlegung eines Parkes bestimmten sterilen Sandbodens verwendet werden sollte, enthielt: W. 27,9—30,0%, Asche 57,34—56,63%, davon in 25%ig. HCl unl. 28—37%, N 0,14—0,38%, CaO 3,49—5,58%,  $P_2O_5$  0,08—0,1%,  $K_2O$  0,18—0,39%. Im Vergleich hierzu wurde gefunden:

bei Straßendung: W. 16,01, Asche 56,87, davon in 25%ig. HCl unl. 41,97,  
 „ Brandschutt: „ 17,63, „ 56,80, „ „ „ „ „ 31,88,  
 bei Straßendung: N 0,39,  $K_2O$  0,09, CaO 2,74,  $P_2O_5$  0,07%  
 „ Brandschutt: „ 0,45, „ 0,44, „ 5,66, „ 0,44 „

*Berliner Straßenkehrriecht* enthielt:

	W.	Trockensubstanz	Verbrennbares	Unverbrennbares
von Asphaltpflaster	70,4%	29,6%	10,74%	18,86%
„ Steinpflaster	64,8 „	35,2 „	10,75 „	24,45 „

*Frischer Schlick aus Berliner Kanalwasser* stammend und im Klärbecken abgefangen, enthielt 89,77% W., 2-jähriger Schlick 10,76 u. 3-jähriger Schlick 9,41% W. Die letzten beiden Schlickarten waren an der freien Luft gelagert gewesen. Die wasserfreie Substanz bestand aus:

	Glühverlust	N	Fett	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O
beim frischen Schlick	64,78%	6,91%	11,38%	0,73%	3,7%	0,16%
„ 2-jährigen „	26,71 „	1,44 „	1,48 „	0,82 „	2,18 „	0,18 „
„ 3-jährigen „	33,89 „	1,60 „	1,28 „	0,81 „	2,65 „	0,19 „

Effektiver Heizwert des frischen, wasserfreien Schlicks 3322 Cal.

Das *Staubbindemittel Mabloja* besteht aus einer mit A. und Seife versetzten wss. Abkochung (bezw. Auszug) der Samen von *Plantago Psyllium* (Flohhsamen) u. möglicherweise noch anderer Pflanzenbestandteile. *Antidustin* besteht offenbar aus der A. enthaltenden, wss. Lsg. von durch Alkalien l. gemachten teer- oder pechartigen Prodd., Harz, Harzöl u. dgl. *Duralit* ist eine konz., mit einem zuckerhaltigen Zusatz (Melasse, Zuckersirup u. dgl.) versetzte CaCl<sub>2</sub>-Lsg. — Ein *Zinnreinigungsmittel* bestand aus einer Aufquellung von Stärke in konz. roher Natronlauge. — *Epicassit* dient zur Herst. von Überzügen auf Eisen jeder Art, Cu, Messing usw. *Epicassit A.* besteht hauptsächlich aus Sn; *Epicassit B. u. C.* sind Zinn-Bleilegerungen. Alle drei Präparate waren feinpulverig. Die zum *Epicassit* gehörige Anrührfl. ist eine rötlich gefärbte ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. — *Waschmittel: Minlos Waschpulver* enthielt nur 2,5% an Alkali gebundene Fettsäuren, bis 62,5% Soda und über 4,5% Wasserglas. *Oxygon* ist eine Terpentinöl enthaltende weiße, halbfeste M.; Gehalt an Fettsäuren 6,42%. *Tetrapol*, eine bräunlichgelbe, fast klare Fl. von Sirupkonsistenz mit 23,8% Fettsäure- (als Seifen vorhanden) und ca. 13% CCl<sub>4</sub>-Gehalt. *Benzapal*, eine Fl. von D. 1,044, enthält außer 12% CCl<sub>4</sub> noch 23% Fettsäuren (als Kaliseife). Klagen über starken Wäscheverschleiß in Berliner städtischen Anstalten veranlaßten *Waschversuche*, die die Fragen beantworteten sollten, welchen Schädigungen die Wäsche beim Waschen überhaupt ausgesetzt sei, über die Schädigung der Wäsche durch hartes W., über die Enthärtung des W., die Wrkg. der sogen. „elektrischen“ Bleiche auf Wäsche, einiges über Waschmittel u. die Desinfektion der Wäsche (vgl. *Gesundh.-Ingenieur* 34. 321).

II. Bakteriologisch-hygienische Abteilung (Vorsteher: G. SOBERNHEIM). Im Bericht über die *bakteriologische Milchkontrolle* wird hervorgehoben, daß die *Trommsdorffsche Milcheiterprobe* (Leukocytenprobe), ohne einstweilen ein endgültiges Urteil über den Wert und die Bedeutung dieses diagnostischen Verf. abzugeben, bei Mischmilch jedenfalls einen wichtigen Fingerzeig für weitere genauere Nachforschungen abgibt; die Probe büßt andererseits bei einer Mischmilch, die aus einer größeren Molkerei mit hoher Kuhzahl stammt, an Sicherheit erheblich ein. — Systematische Erhebungen über die *Verbreitung der die Fleisch-, Wurstvergiftungen etc. verursachenden Bakterien* haben zu dem Ergebnis geführt, daß man die verschiedenen Vertreter der Enteritiskakterien durchaus als infektiöse Krankheitskeime ansprechen, u. Nahrungsmittel, die mit ihnen behaftet sind, als gesundheitsgefährlich zurückweisen muß. Diese Bakterien konnte man bei gesunden Schlachtieren, in unverdächtigen Fleischwaren, in W., Obst usw. nur in einer verschwindend kleinen Zahl von Fällen nachweisen. Die im Untersuchungsamt gemachten Erfahrungen sprechen dagegen, daß Paratyphus- und Gärtnerbacillen in hiesiger Gegend als harmlose Schmarotzer vorkommen; wo man sie antrifft, äußern sie vielmehr infektiöse, bezw. toxische Eigenschaften, und führen leichtere oder schwere Vergiftungserscheinungen herbei. — *Automors*. Die chemische Analyse sowohl, wie die Desinfektionsprüfung bestätigten eine nahezu vollkommene Übereinstimmung mit dem schon seit längerer Zeit bekannten *Sanatol*, mit dem Auto-

mors die gleichen Mängel u. Vorzüge teilt. (Städt. Unters.-Amt f. hyg. u. gewerbl. Zwecke. Berlin 1911. 1—56.)  
PROSKAUER.

## Medizinische Chemie.

**S. La Franca**, *Der Purinstoffwechsel bei einigen Leberkrankheiten*. Der Purinstoffwechsel erfolgt in verschiedener Weise bei der LAEUNESchen atrophischen Cirrhose und bei der HANOTSchen hypertrophischen Cirrhose. Bei der ersteren geht er mehr oder weniger mangelhaft vor sich, je nach dem Grade der Veränderung des Organs, bei letzterer dagegen in normaler Weise. Der mangelhafte Stoffwechsel bei atrophischer Cirrhose erklärt sich zum größten Teil durch die Art der Umgestaltung in Harnsäure. In den schweren Fällen ist dieses Verhältnis nicht vorhanden. (Biochem. Ztschr. 35. 434—44. 19/9. [20/7.] Neapel. Inst. f. demonstrat. Patol. der K. Univ.)  
RONA.

**Kurt Meyer**, *Untersuchungen über antigene Eigenschaften von Lipoiden*. III. Mittlg. *Über Immunisierungsversuche mit Bandwurmlipoiden* (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. 7. 732; 9. 530; C. 1910. II. 1680). Es gelingt nicht, bei Kaninchen durch Injektion der spezifisch komplementbindenden Bandwurmlipoide die B. komplementbindender Antikörper hervorzurufen. Andererseits bewirken Bandwurmlipoide, die durch Extraktion mit Ä. ihrer Lipoiden und damit des größten Teiles ihres spezifischen Komplementbindungsvermögens beraubt sind, ebenfalls nur schwache Antikörperbildung. Die immunisierende Wrkg. der wss. Bandwurmextrakte scheint demnach durch das Zusammenwirken der Lipoiden mit anderen, wahrscheinlich eiweißartigen Körpern bedingt zu sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. 11. 211—15. 28/9. [9/6.] Stettin. Sero-bakteriol. Lab. des Stadtkrankenhauses.)  
PROSKAUER.

**M. Heyde**, *Über den Verbrennungstod und seine Beziehungen zum anaphylaktischen Shok*. Nach den Verss. von H. PFEIFFER tritt im Harne schwer verbrühter Tiere eine Substanz auf, die bei Meerschweinchen intraperitoneal injiziert das Bild des protrahierten anaphylaktischen Shokes auslöst. Dieser ist nach den Prüfungen des Vf. nicht durch ein albumose- oder peptonartiges Zerfallsprodukt des Eiweißes bedingt, sondern im wesentlichen durch das von KOHLRAUSCH im Verbrennungsharn nachgewiesene *Methylguanidin* bedingt. Die intravenöse u. intraperitoneale Einverleibung des Methylguanidins ergibt in der Tat an Mäusen u. Meerschweinchen ein Vergiftungsbild, das demjenigen nach Injektion von Verbrennungsharn identisch ist. Die weiterhin bestehende Ähnlichkeit der Methylguanidinvergiftung mit dem anaphylaktischen Shok läßt vermuten, daß dieser Körper hierzu wahrscheinlich in Beziehung steht. Methylguanidin wirkt auch vom Magendarmkanal aus toxisch u. geht in den Harn der Tiere über.

Das giftige Prinzip tritt überall dort im Harne auf, wo Eiweiß unter autolytischen Bedingungen zerfällt. (Protrahierte Röntgenbestrahlung, Implantation arteigener u. artfremder Organe.) Es ist wahrscheinlich, daß die hierbei entstehenden Substanzen einheitlicher Natur sind und speziell die krampferregenden Komponente durch guanidinartige Körper bedingt ist. — Die an sich unschädliche Implantation kleiner Mengen verbrannter Organe, sowohl körpereigener wie fremder, oder ein primär gesetzter Verbrennungsherd ist imstande ein Meerschweinchen so zu beeinflussen, daß bei der Reinjektion von Extrakten aus fremden oder gleichen normalen oder verbrannten Geweben anaphylaktische Rkk. auftreten. Das im Verbrennungsherd zerfallende Körpergewebe besitzt demnach antigene Eigenschaften.

(Zentralblatt f. Physiol. 25. 441—44. 2/9. [26/7.] Marburg. Chirurg. Klinik u. Lab.  
v. Prof. KUTSCHER.)

GUGGENHEIM.

### Agrikulturchemie.

**P. Fantechi**, *Nochmals über die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Keimkraft von Getreide*. Entgegen den Angaben von A. MORETTINI (S. 895) führt Vf. aus: Unter normalen Bedingungen hat  $CS_2$ -Dampf keine Einw. auf die Keimkraft. 10 ccm genügen, um in 1 hl alle Schädlinge abzutöten. Durch 2 Minuten langes Eintauchen in  $CS_2$  u. nachheriges Aussetzen der Luft verloren ca. 10% der Samen ihre Keimkraft. Ein Minuten langes Eintauchen mit nachfolgendem 24-stgd. Aufbewahren in  $CS_2$ -Dampf bewirkt einen Rückgang an Keimkraft um die Hälfte, ebenso Einw. von  $CS_2$ -Dampf von 30°. Bei 40° wird jegliche Keimkraft zerstört. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 515—16.)

GRIMME.

**Hans Pringsheim**, *Über die Assimilation des Luftstickstoffs durch thermophile Bakterien*. 6. Mitteilung über stickstoffbindende Bakterien (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 26. 227; C. 1910. I. 857). Es gelang, aus Erde thermophile Organismen herauszuzüchten, die imstande waren, den Luft-N in beträchtlicher und analytisch sicher nachweisbarer Menge zu binden, wobei ihnen Glucose als Energiequelle geboten wurde. Sie waren dazu nur befähigt, wenn man ihnen neben der WINOGRADSKYSchen Nährlsg. eine Erdbkochung bot. Die Intensität der Ausnutzung des Energiematerials, d. h. die auf die Zuckereinheit gebundene N-Menge bewegte sich etwa in den Grenzen der von Clostridium Americanum auf Traubenzucker erzielten Werte (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 253; C. 1908. I. 972; 1909. I. 454). Die Vergärung und somit auch die N-Assimilation verläuft bei den thermophilen Bakterien mit weit größerer Schnelligkeit als bei den bisher bekannten anaeroben N-Bindnern. Die Verss. werden fortgesetzt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 23—27. 6/9. [22/6.] Charlottenburg. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

**C. E. Bradley**, *Die Zusammensetzung des Apfels bei Bewässerung*. Gleiche Sorten von Äpfeln, die mit u. ohne Bewässerung gezogen sind, werden nach dem Schälen u. Entkernen in einer Mühle in Brei verwandelt u. sofort analysiert. Die Feuchtigkeit wird im Vakuum bei 75—80° bestimmt. Das 2 $\frac{1}{2}$ -fache Normalgewicht des Breis wird zur Bestimmung des Zuckers mit 10 ccm Bleiacetat versetzt u. mit 200 ccm W. extrahiert. Der reduzierende Zucker wird nach ALLIHN, der Rohrzucker nach der Methode von CLERGET bestimmt. In der Kälte wird die Invertierung vorgenommen. In 10 g Brei, die auf 100 ccm verdünnt sind, wird die Säure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bestimmt. Gewässerte Äpfel enthalten, wie aus einer Tabelle ersichtlich, mehr Feuchtigkeit u. weniger feste Bestandteile, der Zuckergehalt auf Trockensubstanz berechnet ist höher. Der Proteingehalt der Schale beträgt 0,7%, der des Fleisches 0,2%. Stärke ist nur in geringen Spuren vorhanden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 496—97. Juli. [1/4.] Corvallis, Ore. Chem. Lab. Oregon Agr. Exp. Stat.)

STEINHORST.

**Otto Ritter von Czadek**, *Senföl entwickelnde Rapsfuttermittel*. Die Entwicklung des Senföles ist an zwei Körper gebunden, die in allen Kreuzblütlersamen enthalten sind: ein Glucosid, das myronsaure Kalium, u. ein Enzym, das Myrosin. Durch Einw. des Myrosins auf das myronsaure K entsteht das ätherische Senföl. Das Senföl ist als Giftstoff zu betrachten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die

Störung der Darmbakterienflora durch das Senföl an den Folgen der Verfütterung Senföl entwickelnder Kuchen teil hat. Ein Mittel, derartige Kuchen ohne Nachteil verfüttern zu können, besteht darin, daß man die Kuchen mit warmem W. anrührt, u. nachdem die Entw. des Senföls hauptsächlich beendet und das myronsaure K zersetzt ist, die Futterbrühe aufkocht, oder daß man das Myrosin durch Kochen u. Dämpfen oder durch Erwärmen des trockenen Mehles auf 100—105° unwirksam macht. Aus besonderen Verss. geht hervor, das Rapsmehle, die beim Benetzen mit W. Senföle entwickeln, minderwertig sind, daß sie aber nach kurzem Erhitzen auf etwa 105° und darauffolgende schnelle Abkühlung, die Eigenschaft Senföl zu bilden, verlieren, ohne daß die Verdaulichkeit des Eiweißes darunter leidet. Der Wasserverlust hierbei beträgt 2,42%. (Seifensieder-Ztg. 38. 1007—8. 13/9. 1033. 20/9.)

BLOCH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hofmann und F. Slavík, *Über die Manganmineralien von der Veitsch in Steiermark*. Hier sei nur der für Österreich neue *Friedelit* erwähnt. Derselbe bildet teils spätige Massen, Adern und Nester, teils mit Granat und Biotit ein dichtes, hornfelsartiges Gestein. Seine Farbe ist licht gelbbraun bis dunkelrotbraun, sein Glanz fettartig. Optische Anomalien sind häufig. Die Doppelbrechung ist negativ, der Pleochroismus  $\epsilon$  fast farblos,  $\omega$  grünlichgelb, D. 3,067, Härte etwas über 5. Ausgesuchte braune Spaltblättchen haben nach KOVÁŘ Zus. 1, rötliches, feinkörniges Material 2. Vom W. entwichen bei der ersten Probe 4,52% erst in der Rotglut.

	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	Cl	Summe	—O für Cl	Summe
1.	33,29	56,94	Sp.	0,76	0,64	8,08	1,16	100,87	0,26	100,61
2.	32,87	56,11	„	1,68	1,53	7,91	0,37	100,47	0,09	100,38.

(Abb. d. böhm. Akad. 1909. Nr. 27; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 375—76. 2/9. Ref. SLAVÍK.)

ETZOLD.

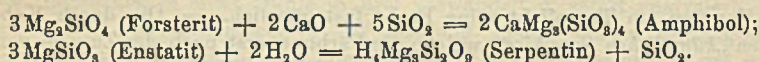
B. Ježek, *Künstliche Korundvarietäten*. Originalbeobachtungen: *Birnförmige Rubintropfen* zeigten glatte Krystallflächen, die Basis parallel zur Längsachse des Tropfens orientiert, D. 3,998. — Ein ziemlich tiefgelber *künstlicher Korund* verlor in 8 Monaten am Tageslicht seine Farbe fast gänzlich. — Die durch Kobalt gefärbten „*künstlichen Sapphire*“, welche die Färbung erst nach der Zugabe von etwas CaO oder MgO annehmen (manchmal ist auch Fe u. Cr in ihnen enthalten), sind Gläser, sie sind einfach brechend, weicher u. leichter als der Korund, bei künstlicher Beleuchtung verändern sie ihre Farbe. — Die „*saphirs scientifiques*“ vom Jahre 1909 haben D. nur 2,38, Brechungsexponent  $n_{Na} = 1,502$ . — Die *saphirs reconstitués* (durs) sind beinahe so hart wie Korund, D. 3,66, einfachbrechend,  $n_{Na} = 1,729$ . — Die wirklichen blauen Sapphire, im Jahre 1910 nach der von A. VERNEUIL publizierten Methode dargestellt, haben Farbe, Härte, D. (4,02) sowie Dichroismus der natürlichen Steine u. lassen sich, falls sie bläschenfrei sind, von denselben nicht unterscheiden. (PŘÍRODA, Brünn-Mährisch Ostrau, 8. 233—43. 300—2; 9. 112; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 344—45. 2/9. Ref. SLAVÍK.)

ETZOLD.

A. G. Högbom, *Über eine Änderung in der Bezeichnung der Granulite und Hälleflintgneise*. Als Granulite oder Hälleflintgneise werden in Schweden feinkörnige Äquivalente der Gneise von recht wechselnder mineralischer Zus. u. Her-

kunft mit mehr oder weniger deutlicher Schieferung u. Lagerstruktur bezeichnet. Vf. schlägt vor, dieselben nach HUMMELS Vorgang als Leptite zu bezeichnen oder die hälléfintartigen Gneise, dichten Gneise, Granulite, Granulitgneise etc. der jetzigen schwedischen Bezeichnungsweise als *Kryptite* zusammenzufassen. Nach dem Ursprung könnten dann Ortho- u. Parakryptite unterschieden u. kataklastische Gesteine von hälléfintartigem Aussehen als Klastokryptite bezeichnet werden. Im Sinne GRUBENMANNs könnte man letztere auch als Mesokryptite von den Katakryptiten unterscheiden. (Geol. För. Förh. 30. 45—69; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 395—97. 2/9. Ref. BERGEAT.) ETZOLD.

**A. M. Finlayson**, *Der Nephrit und die Magnesiumgesteine der Südünsel von Neuseeland*. In der Anita Bay treten Dunit, Harzburgite u. Talkgesteine in einem stark gefalteten gnaisigen Granulite auf. Letztere sind das Muttergestein des *Bowenit* (Tangiwai der Maori). Derselbe ist meer- oder olivengrün, in reinen Stücken sehr durchscheinend, außerordentlich politurfähig, weicher wie Nephrit, hat auf Spaltflächen Härte 4,5, senkrecht dazu 5—6, besteht u. Mk. aus einem farblosen Aggregat von Serpentinfasern von zum Teil ultramikroskopischer Feinheit und soll durch dynamische Prozesse aus Talk hervorgegangen sein. Er bildet unregelmäßige Adern in einem graugrünen, sich seifig anführenden, aus Talk, Magnesit u. Serpentin bestehenden Gestein. Analyse 1 zeigt die (theoretische) Zus. des Talks, 2—4 demonstrieren die Umwandlung desselben in Bowenit und Magnesit. — *Nephrit* wurde in der Griffin Range anstehend in einem Serpentin-Talk-Carbonatgestein gefunden. Er hat D. 2,95—3,04, Härte 6,5. Die Maori unterscheiden folgende Varietäten: Kawakawa (grün in verschiedenen Nuancen), Inanga (matt perlgrau bis grün, sehr selten, teuer), Kahurangi (blaßgrün, sehr durchsichtig, am wertvollsten), Auhunga (undurchsichtig grün), Totoweka (mit vielen roten Eisenoxydflecken), Raukaraka (olivengrün, gestreift, wolkig, zuweilen mit gelblichen Tönen). Eisensilicate sind überall das färbende Pigment. Die Hornblende des Nephrits schwankt zwischen Tremolit u. Aktinolith. Bezüglich der Genesis ergaben sich folgende Anhaltspunkte: 1. Dieselbe graue Hornblende, die im Serpentin der Dun Mountains als Kontaktprod. auftritt, findet sich im Nephrit. Sie ist dort das Ergebnis der Entwässerung und Kalkzufuhr im Serpentin in der Nähe des Kontakts. — 2. Einige Nephrite zeigen noch Pyroxenreste. Die Nephritbildung ist in diesem Fall ein Uralitierungs-vorgang. — 3. In einer 3. Probe (Analyse 10) geht die Hornblende aus Olivin hervor:



Die zur Umwandlung des Orthosilicats in ein Metasilicat erforderliche  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr liefert also die Serpentinisierung des Enstatits. Nach alledem ist der neuseeländische Nephrit entweder uralitisierter Pyroxen der Magnesiagesteine, oder ein Kontaktprod. des Serpentin am Kalkkontakt, oder ein Umwandlungsprod. des Olivins, oder ein Prod. des Tiefenmetamorphismus von Serpentin-Talk-Carbonatgesteinen. — Analysen neuseeländischer Nephrite: 5 tiefgrün, 6 grün, 7 olivengrün, 8 blaßgrün, 9 grünlichweiß, 10 wahrscheinlich aus Western Otage, die Umwandlung von Olivin in Hornblende zeigend:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	MnO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$
1.	63,50	—	—	—	31,70	—	—	—	4,80	—	—	—
2.	56,15	—	—	2,71	31,22	—	—	—	5,24	—	0,56	4,70
3.	48,41	—	—	1,46	33,05	—	—	—	5,46	—	0,31	12,05
4.	36,41	—	—	2,15	38,61	—	—	—	6,86	—	0,45	15,11

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
5.	56,25	0,42	1,67	5,61	20,55	12,67	0,35	—	1,89	0,33	—	—
6.	56,01	0,65	1,88	5,02	20,65	13,41	0,45	0,28	2,03	0,29	—	—
7.	55,89	2,34	2,39	2,34	18,72	13,97	0,51	—	2,21	0,41	—	—
8.	57,45	1,09	0,24	1,35	20,61	15,41	—	0,51	2,65	0,28	—	—
9.	53,28	0,88	0,29	0,35	22,08	14,98	0,42	0,38	1,98	Sp.	—	—
10.	43,00	2,35	2,09	4,68	10,65	32,24	0,31	0,24	4,07	—	—	—

(The Quarterly Journ. Geol. Soc. 65. 351—81; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 362 bis 356. 2/9. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

**B. Ježek**, *Über den Natrolith von San Benito Co. in Californien*. Die flach-pyramidalen Krystalle ergaben 0,978 56 : 1 : 0,353 628. D. 2,23. Analyse von SVĚDA:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (a. d. Diff.)
47,46	26,89	Sp.	16,52	9,13.

(Abh. d. böhm. Akad. 1909. Nr. 26; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 365. 2/9. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

**B. Ježek**, *Über den Benitoit von Californien*. Die Symmetrie des Benitoits ist nicht trigonal-pyramidal, sondern ditrigonal-pyramidal.  $c = 0,7353$ . D. 3,66. (Abh. d. böhm. Akad. 1909. Nr. 12; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 365—66. 2/9. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

**A. de la Baume Pluvinel** und **F. Baldet**, *Über das Spektrum des Kiesschen Kometen*. Das Ende Juli photographierte Spektrum des KIESSschen Kometen ist im Gegensatz zu anderen Kometenspektren nicht kontinuierlich. Es zeigt u. a. die Baude des SWANSchen Spektrums, welche die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gibt, sowie die zweite Bande des Cyans. Während bei den Kometen von MOREHOUSE das Cyan in lebhafter Zers. begriffen ist, und die hierbei entstehenden Gase den Kopf umgeben, erfolgt die Zers. des Cyans beim KIESSschen Kometen langsamer; die Gase finden sich hier nicht rund um den Kern, sondern nur in dem sehr feinen u. schwachen Schweif. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 459—62. [21/8.\*].) BUGGE.

**H. Johansson**, *Zur Frage nach der Bildungsweise der mittelschwedischen Eisenerzlagertstätten*. Die titanhaltigen u. auch die apatitführenden Eisenerze Schwedens sind schon von anderen Autoren für magmatische Differentiationsprodd. gehalten worden, Vf. geht weiter, indem er diese Erklärungsweise für alle mittelschwedischen Eisenerze verallgemeinert. Da die Entstehung der einzelnen Mineralien nur innerhalb gewisser Temperaturgebiete möglich ist, werden Zonen unterschieden und die mittelschwedischen Eisenerzlagertstätten der kühlmagmatischen Granitzone zugerechnet. Nicht nur Quarz, Feldspäte und Glimmer, sondern auch die für gewisse Erztypen wichtigen Begleitmineralien Epidot, Malakolith, Strahlstein, Kalkeisengranat u. Kalkspat werden für primäre Ausscheidungen des differenzierten Magmas gehalten. Die erzführenden Gesteine (Granulit, Hällefinta, Gneis) sind meist auch feldspatführend; ihnen gegenüber treten die feldspatfreien oder -armen Gesteine (Quarzglimmergestein, reinere Quarz- und Carbonatgesteine) an Menge zurück, allesamt aber können sie aus chemischen Gründen nicht sedimentär sein, sondern müssen für echte, in der Tiefe erstarrte Abkömmlinge eines granitischen Magmas bezeichnet werden. (Geol. Fören. i Stockholm Förh. 28. 516—38; 29. 143—86. 285—300; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 411—18. 2/9. Ref. BERGEAT.) ETZOLD.

Hj. Sjögren, *Zur Frage nach der Entstehung der älteren Urgebirgseisenerz-lagerstätten.* Im Gegensatz zu JOHANSSON (vgl. vorstehendes Referat) hält Vf. die mittelschwedischen Eisenerzlagerstätten für epigenetische Bildungen. Die Eisenerz-lager der älteren krystallinen Schiefer sind ganz allgemein an die sogen. Granulite gebunden. In diesen Granuliten ist das Material sehr verschiedenartiger Gesteine, sowohl intrusiver wie effusiver Entstehung, chemische und mechanische Sedimente enthalten, die Struktur ist durch einen „Granulitisierungsprozeß“, eine Art Metamorphose bewirkt worden. So gut wie alle, das ältere Urgebirge zusammensetzenden, sehr ungleichen Gesteine können mit granulitischer Strukturfazies auftreten. Das Granulitisierungsphänomen mag eine Umkrystallisation sein, welche mindestens in einem Teil der Fälle unter dem Einfluß magmatischen W. oder anderer Mineralisatoren vor sich ging und im Zusammenhang sowohl mit den Granitintrusionen als auch mit den erzbildenden Prozessen stand. Besonders wird gegen JOHANSSON noch geltend gemacht, daß derselbe der Ggw. des W. nicht hinreichende Bedeutung beigemessen habe, und daß die Lage der verschiedenen FF. gegen die Erklärung der Erze als Differentiationsprodd. spreche. (Geol. Fören. i Stockholm Förh. 30. 115—55; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 418—21. 2/9. Ref. BERGEAT.) ETZOLD.

H. Johansson, *Zur Frage nach der Entstehung der Eisenerzlagerstätten.* Vf. repliziert auf SJÖGRENS Einwendungen (siehe vorstehendes Referat), daß der Druck auf die Existenz- und Bildungsmöglichkeit der Silicate keinen größeren Einfluß ausübe. Erze und Silicate seien bei niedriger Temp. in W. überhaupt nicht merklich l., im überkritischen Zustande aber könne das W. (nach ROOZEBROOM) vielleicht erst bei hohem Druck und nahe dem F. des Minerals mit diesem wieder konzentriertere Lsgg. bilden. Wenn unter den als magmatische Ausscheidungen aufgefaßten Mineralien und Gesteinen solche seien, die als recht ungewöhnliche oder unbekannte Erscheinungen zu gelten hätten, so sei auf die an sich schon so eigen-tümliche chemische Natur der trotzdem zweifellos granitischen Natrongranulite und der sie begleitenden extremen Aplitbildungen hinzuweisen, die Kalksteine, Dolomite, Quarzbiotit- und Quarzmuskovitschiefer seien eben gleichfalls extreme Differentiationsprodd. (Geol. Fören. i Stockholm Förh. 30. 232—55; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 421—22. 2/9. Ref. BERGEAT.) ETZOLD.

Hj. Sjögren, *Eisenerz im Granit der Lofoten und dessen Parallelstruktur.* Die durch den Wechsel von Quarz- und Magnetitlagen hervorgerufene Bänderung hat von jeher als Beweis für die sedimentäre Natur solcher Lager gegolten. VOGT hat die Eisenerze der Lofoten für magmatische Ausscheidungen aus dem Granit gehalten und sie mit den Titaneisenerzausscheidungen im Gabbro und der magmatischen Ausscheidung des Chromits im Peridotit verglichen. Vf. erklärt sie als epigenetische Bildungen, das Material der Lagerstätten sei zwar auch durch eine Art magmatischer Spaltung aus dem Granit ausgesondert worden, aber nicht in situ erstarrt, sondern mit Hilfe von W. und anderen Mineralisatoren, in einem späteren Stadium der Injektion nach oben gebracht worden. Solche Lagerstätten möchte Vf. als *diamagmatische* bezeichnen. (Geol. Fören. i Stockholm Förh. 30. 352—85; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 422—24. 2/9. Ref. BERGEAT.) ETZOLD.

Edward G. Simpson, *Weitere Vorkommnisse von Tantal und Niob in Western Australia.* (Vgl. Chem. News 99. 49; 102. 216; C. 1909. I. 938; 1911. I. 422.) In Cooglegong ist neuerdings auch *Fergusonit* gefunden worden. Die braunen, undurchsichtigen Körner haben D. 5,82—6,65. Eine ganz frische Probe ergab D. 6,236 und Härte 6, Analyse 1. — *Euxenit* derselben Lokalität hat Härte 7, D. 5,1—5,4. Die Analyse des innersten Kernes (D. 5,37) ergab die Zahlen unter 2. — *Mikrolith*



von Wodgina hat D. 5,423 u. Zus. 3. — In Albit hat sich mit Quarz u. Muscovit am gleichen Orte ein frisches, harzglänzendes, hell zimtfarbiges bis dunkelbraunes Tantalat gefunden, mit D. 7,36, Zus. 4, aus der sich die Formel  $3\text{MnO} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$  berechnet. Danach steht es dem *Ixiolith* (Kassiterotantal) nahe und ist jedenfalls vom typischen Manganotantalit verschieden. — In den Greenbushes ist der *Zinnstein* zuweilen etwas tantalhaltig (Analyse 5).

	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.	55,51	2,15	2,20	—	1,02	23,00	8,38	—	0,94
2.	23,10	4,35	30,43	—	1,76	15,76	9,27	1,73	1,82
3.	73,54	3,62	—	0,90	—	—	—	—	—
4.	70,49	7,63	—	8,92	—	—	—	—	—
5.	1,76	—	—	97,63	—	—	—	—	—

	CaO	FeO	MnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glühverl. (meist H <sub>2</sub> O)
1.	2,18	Sp.	0,87	—	—	—	1,18	—	3,36
2.	1,02	Sp.	0,34	0,35	—	—	6,69	0,76	2,82
3.	13,46	3,64	0,60	0,42	0,20	1,66	—	—	1,28
4.	0,42	1,34	10,87	0,37	—	—	—	—	0,18
5.	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—

(Report of the 12. Meeting of the Australasian association for the advancement of Science, Brisbane 1909. 310—15; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 367—69. 2/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**Arthur Russell**, *Über das Vorkommen des seltenen Minerals Carninit in Cornwall*. Das Mineral bildet büschelförmig verwachsene, kleine Nadeln auf Skorodit u. Quarz oder sternförmige Aggregate auf Mimetesitprismen oder feine, samtartige Überzüge auf Kupferkies und Blende. Die Nadeln laufen spitz zu, zeigen starke Licht- und Doppelbrechung und gerade Auslöschung, haben Härte über 3, sind optisch positiv, vor dem Lötrohr leicht zu stahlgrauer, mit Soda ein Bleikorn liefernder Kugel schmelzbar und swl. in verd. HCl. (Min. Mag. 15. 285—87; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 371. 2/9. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

**F. N. A. Fleischmann**, *Über das Vorkommen von Gyrolith in County Antrim*. Gyrolith bildet in Basalten kugelige u. halbkugelige Aggregate perlmutterglänzender Blättchen. Letztere sind optisch einachsigt, negativ, stark doppelbrechend. D. 2,35 bis 2,40. Mineral von Cat Carn (Townland Legoniel) enthielt 51,69 SiO<sub>2</sub>, 30,44 CaO, 3,64 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,44 H<sub>2</sub>O. Eine vollständige Analyse steht noch aus. (Min. Mag. 15. 288—98; N. Jahrb. f. Miner. 1911. I. 364. 2/9. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

**G. Cosyns**, *Chemische Erklärung der Umwandlung von Schiefen und Kalken*. Bei der Verwitterung (Vertonung) der hauptsächlich aus Sericit, anderen Glimmern, wasserhaltigen Al-Silicaten, Quarz, Pyrit, Magnetit u. kohligter Substanz bestehenden Schiefer des belgischen Devons, bei der besonders Alkalien, Kalk und Schwefel weggeführt werden, ist Pyrit der energischste Faktor. Er wandelt sich durch Oxydation in Eisensulfat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um, welche mit Tonerde eine Reihe wasserhaltiger Al-Sulfate bildet. Das Eisensulfat wirkt als kräftiges Oxydationsmittel, die kohligte Substanz wird zu CO<sub>2</sub>, welche den dem Schiefer benachbarten Kalk als Bicarbonat löst. Dieses wieder setzt sich mit Fe-Substanz zu Ca-Sulfat und Eisenhydroxyd unter Freiwerden von CO<sub>2</sub> um. Das Fe-Sulfat übt eine Art katalysatorischer Wrkg. aus, es ist Vermittler zwischen dem O der Luft u. den oxydierbaren Körpern, der Kohle u. auch dem Pyrit, denn dieser löst sich in Ferrisalzen, die dabei zu Ferro-

salzen werden und dann ihrerseits wieder begierig O aus der Luft oder von dem im W. absorbierten aufnehmen, was Pyrit und Kohle nicht direkt vermögen. Die aus den Schiefen kommenden Wässer sind nicht selten reich an CO<sub>2</sub>, Carbonaten und Sulfaten. — In ähnlicher Weise erfolgt die Auslaugung der Kalke, welche zur Höhlenbildung führt. Bei derselben ist das W. nicht nur kohlenäureführend, sondern enthält noch Carbonate von Fe, Mg und Alkalien, Sulfate von Fe, Mg, Ca, Al, Alkalien, schließlich Chlorüre von Alkalien, Mg u. dergl. Es verbleibt aus dem Kalkstein ein tonartiges Residuum von Eisenhydroxyd, Aluminiumhydrat, Dolomit, Kalkasche etc. (Bull. Soc. Belg. de Géol. 21. 325—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 387—88. 2/9. Ref. REINISCH.) ETZOLD.

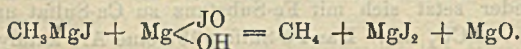
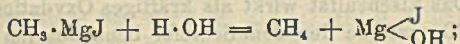
D. Pacini, *Die durchdringende Strahlung über dem Meer*. Die Zahl der auf eine durchdringende Strahlung zurückzuführenden Ionen über dem Meer beträgt  $\frac{2}{3}$  der Ionen über dem Festland. Diese durchdringende Strahlung über dem Meer unterliegt in einer Entfernung von mehr als 300 m vom Ufer (unter Bedingungen, die eine Vernachlässigung der vom Lande kommenden Strahlungen gestatten) Schwankungen, die zum mindesten von derselben Größenordnung sind wie die gleichzeitig auf dem Lande beobachteten. Ob ein Zusammenhang zwischen der Strahlung und der Geschwindigkeit und Richtung des Windes besteht, konnte nicht festgestellt werden. (Le Radium. 8. 307—12. August. [2/4.] Meteorol. u. geodynam. Zentralinst. von Italien.) BUGGE.

### Analytische Chemie.

Hans Malfatti, *Bemerkung zur Darstellung der alkoholischen Kalilauge*. Zur Darst. einer alkoh. KOH, die sich nicht an der Luft bräunt und ihren Titer hält, zerreibt man die nötige Menge KOH mit etwas mehr als der gleichen Menge CaO in Stückchen in einer Reibschale unter Zusatz von wenig A. Der Brei wird mit A. übergossen u. mehrfach umgeschüttelt. Durch sorgfältiges Abhebern wird eine sehr beständige Lauge erhalten, die auch bei Luftzutritt wasserhell bleibt. Die Braunfärbung wird wahrscheinlich durch kolloidal gelöste oder fein suspendierte Metalle bewirkt, besonders durch Fe oder Cu. Wird ein blanker Fe- oder Cu-Draht in die Lauge eingestellt, so beginnt nach 1 Tag eine stärker werdende Bräunung; Ag wirkt viel weniger stark, Pt-Blech und Pt-Schwamm wirken nicht, während Pt-Mohr sehr stark wirkt. Kolloidales Ag wirkt gar nicht, Platinchlorid auf Asbest nur schwach. Metallsalze und Hydroxyde, mit Ausnahme von CuSO<sub>4</sub>, bezw. Hydroxyd, sind unwirksam. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 692—93. 25/8.)

ALEFELD.

Th. Zerewitinoff, *Über die quantitative Bestimmung des Wassers in verschiedenen Substanzen mittels magnesiumhaltiger organischer Verbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2028; C. 1907. II. 97.) Die unten beschriebene Methode zur Best. von W. besteht im wesentlichen darin, daß die zu untersuchende Substanz mit Pyridin geschüttelt wird; das letztere löst das W. vollständig auf, welches weiter mit MgJCH<sub>3</sub> reagiert. Aus der Menge des ausgeschiedenen Methans berechnet man den Wassergehalt der Substanz. Die Rk. verläuft folgendermaßen:



Die praktische Anwendbarkeit des Verf. wurde an Steinkohle (enthält keinen

aktiven H) u Stärke (enthält eine OH-Gruppe, ist aber in Pyridin unl.) mit gutem Erfolg ausprobiert. Ein Teil der Verss. wurde von S. Gegin ausgeführt.

Zur Herst. des  $MgJCH_3$  wird als Lösungsmittel Isoamyläther verwandt, das durch Kochen und Dest. mit Na von W. und Amylalkohol befreit ist. Nachdem die Rk. zwischen Mg und  $JCH_3$  beendet ist, wird der Überschuß von  $JCH_3$  durch Erhitzen der Amylätherlsg. bis zum beginnenden Sd. entfernt und die Lsgg. der Mg-organischen Verb. in Gefäßen, deren Stopfen mit Paraffin bedeckt sind, aufbewahrt. Das Pyridin muß über BaO destilliert u. aufbewahrt werden. Das gut entwässerte Pyridin darf mit  $JMgCH_3$  nicht sofort unter Gasentw. reagieren. Vermischt man in Amyläther gel.  $JMgCH_3$  mit Pyridin, so scheidet sich reichlich eine Komplexverb. als weißer Nd. ab, der wahrscheinlich die Zus.  $(C_5H_5N)_2 \cdot JMgCH_3 \cdot O(C_6H_{11})_2$  besitzt und mit OH-Verb. genau wie das freie  $JMgCH_3$  reagiert. Bei langem Stehen reagiert Pyridin selbst langsam, rascher beim Erhitzen, mit  $MgJCH_3$  unter Gasausscheidung. Der zur Best. des W. benutzte, im Original abgebildete App. besteht aus einem nach dem Typus des LUNGESchen Nitrometers hergestellten App., in dem das entweichende Gas gemessen wird, und einem zylinderförmigen Gefäß, an dem eine Kugel seitlich angeblasen ist. In das zylinderförmige Gefäß kommt die zu untersuchende Substanz und Pyridin, in die seitliche Kugel die  $MgJCH_3$ -Lsg., die durch Schütteln gemischt und in Rk. gebracht werden, wobei lebhaft Gas entweicht. Der App., dessen Handhabung im Original beschrieben ist, wird durch Wasserkühlung auf konstanter Temp. erhalten. Durch Vorverss. wurde festgestellt, daß getrocknete Steinkohle und Stärke in Pyridin nicht mit  $CH_3MgJ$  reagierten. Die Best. des W. ergab Werte, die mit den nach anderen Methoden gefundenen gut übereinstimmten, so daß die Methode zur Best. von W. in Stoffen, die mit  $CH_3MgJ$  nicht reagieren, gut brauchbar ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 680—91. 25/8. Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

M. Leuchter, *Modifizierte Kobaltreaktion zum Nachweis kleinster Mengen von Wasserstoffsuperoxyd*. Vf. berichtet die von SOBBE (S. 787) als neu angeführten Nachweisreaktionen des *Wasserstoffsuperoxyds*. Die Verwendung von Jodzinkstärkelösung ist im Deutschen Arzneibuch, V. Ausg., bereits angegeben. Die vom Vf. etwas modifizierte Methode zum Nachweis von  $H_2O_2$ , die auch für kleinste Mengen Verwendung finden kann, besteht darin, daß man von einer 1% ig. Lsg. aus  $COCl_2 + 6H_2O$  und von einer Lsg., bereitet aus 1,6 Tln. Borax, 20 Tln. Glycerin (28° Bé) und 100 Tln. W., gleiche Gewichtsteile zusammenmischt. Das Glycerin dient zum Schwerermachen des Reagenses für die Schichtprobe. 1—2 ccm des Reagenses werden mit der gleichen Menge der auf  $H_2O_2$  zu untersuchenden Fl. überschichtet. Ist  $H_2O_2$  vorhanden, so entsteht je nach der Menge sofort oder nach einiger Zeit eine bräunliche bis dunkelschwarzbraun gefärbte Ausscheidungszone, die sich allmählich wolkig verteilt und zu Boden fällt. Nebenbei macht sich eine Gasentwicklung bemerkbar. 1 ccm Reagens zeigt mit 1 ccm einer nur 0,05% ig. Natriumperboratlsg. noch die charakteristische bräunliche Ausscheidungszone. Persulfat gibt die Lsg. erst nach längerem Stehen oder Erwärmen oder Hinzufügen von Na(OH). (Vgl. auch LENZ u. RICHTER, S. 1061.) (Chem.-Ztg. 35. 1111. 5/10. Berlin.) STEINHORST.

M. Dittrich, *Über die Bestimmung der organischen Substanzen in Schwefelwässern*. Gelegentlich der Untersuchung der Schwefelquelle von Langensalza in Thüringen (Balneolog. Ztg. 22. 49) bestimmte der Vf. auch die darin enthaltene organ. Substanz. Der von REICHARDT (Arch. der Pharm. 224. 11) angegebene Wert erschien dem Vf. zu hoch. Er nahm an, daß der infolge der Zers. des Schwefelwasserstoffs reichlich vorhandene Schwefel beim Stehen oder Kochen mit verd.

$H_2SO_4$  sich zwar äußerst fein verteilt abscheidet, daß aber diese Abscheidung keine vollständige ist, so daß bei der Best. der org. Substanz das Permanganat teilweise zur Oxydation von gelöstem Schwefel verbraucht wird. Zum Vergleich wurde ein Wasser bereitet, das in der Zus. dem von Langensalza ähnlich war. Beim Stehen trat Schwefelabscheidung ein; ebenso beim Kochen nach Ansäuern mit  $H_2SO_4$ . Filtrierte man vom Schwefel ab, so reduzierte die Lsg. noch stark Permanganat, offenbar blieb auch hier Schwefel in Lsg. Der Vf. hat nun den Schwefelwasserstoff in ganz frischem Schwefelwasser durch Zusatz von Cadmiumsulfat in unl. Form übergeführt u. im Filtrat mit Permanganat die org. Substanz bestimmt. Der so erhaltene Wert ist viel geringer. Bestimmte er dagegen auf dieselbe Weise die org. Substanz in Schwefelwasser, das bereits einige Zeit gestanden hatte, so erhielt es wieder höhere Zahlen, da hier bereits der Schwefel wieder in Lsg. gegangen war. Nach diesen Verss. erscheint dem Vf. die Best. der org. Substanz in Schwefelwassern nur nach Ausfüllung des  $S^{--}$ -Ions durch Zusatz von Cadmiumsulfat oder dergl. zu frischem Wasser als die richtigste. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 697—700. 25/8. Priv.-Lab. Heidelberg.) BLOCH.

Oswald Claaßen, *Bestimmung der schwefligen Säure der Stärkesirupe*. Die Best. geschieht bisher derart, daß 50 g Sirup mit 1—1,5 g  $CaCO_3$  versetzt u. mit Phosphorsäure angesäuert werden. Die schweflige S. wird dann in eine Jodkaliumvorlage überdestilliert. Die Phosphorsäure hat den Zweck, erstens die  $CO_2$  aus dem Calciumcarbonat freizumachen, da die Dest. im  $CO_2$ -Strom erfolgt, und zweitens die  $SO_2$  aus dem Sirup freizumachen. Der Vf. hat nun Verss. darüber angestellt, ob ein Zusatz von Carbonat durchaus erforderlich ist. Bei dem ersten Vers. wurden 3 g  $CaCO_3$ , beim zweiten 20 cem Phosphorsäure bei Abwesenheit von  $CaCO_3$  verwendet. Die Übereinstimmung beider Resultate lag innerhalb der analytischen Fehlergrenze und zeigte, daß ein Zusatz von Carbonat durchaus überflüssig ist. Weitere Verss. ergaben, daß die Dest. im  $CO_2$ -Strom nur als eine lästige Vermehrung der Analyse angesehen werden kann, u. daß bei Verwendung von Essigsäure als Ersatz für Phosphorsäure eine wesentliche Änderung des Resultates nicht erfolgt. (Chem.-Ztg. 35. 1065—66. 28/9. Dormagen u. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) BLOCH.

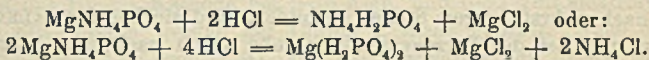
J. Hausman, *Die Untersuchung von schwarzen, regenerierten Schwefelsäuren*. Die Unters. zeigt, daß entgegengesetzt dem Verhalten der konz.  $H_2SO_4$  des Handels die Titration bei regenerierter S. zu hohe Werte gibt, indem man den Gehalt der Schwefelsäure an  $H_2SO_4$  plus freie Sulfosäuren ermittelt. Diese Sulfosäuren liefern zwar wasserlösliche Bariumsalze, bei der Kalischmelze der Natronsalze liefern sie jedoch keine oder fast keine Phenole. Auffallend ist das niedrige, annähernde durchschnittliche Mol.-Gew. der SS. Dasselbe beträgt, falls die S. zweibasisch ist, 158, falls die S. einbasisch ist, 79. Bei 158 würde es der Benzolsulfosäure entsprechen, doch ist von der letzteren keine Spur vorhanden. Die Sulfosäuren üben einen negativen Einfluß auf den Natrontest des *Petrols* aus. (Petroleum 6. 2301 bis 2303. 20/9. Lemberg.) BLOCH.

M. Kleinstück, *Notiz zur Fluorbestimmung*. Bei der Best. des Fluors in Silicaten wird der Rest der Kieselsäure nach BERZELIUS durch eine ammoniakalische  $ZnO$ -Lsg. entfernt. Diese Lsg. wird am besten hergestellt, indem man  $ZnO$  in  $NH_3$  löst bei Ggw. von Ammoniumsalzen. Trockenes  $ZnO$  löst sich in  $NH_3$  nicht, aber in  $(NH_4)_2CO_3$  auch ohne Zusatz von  $NH_3$ . (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 697. Thurandt. Lab. d. Forstakademie.) ALEFELD.

**E. Dinslage**, *Über die Analyse von Norgespeter, Kalkstickstoff und Stickstoffkalk*. I. Norgespeter (Kalksalpeter). Die Wasserbest. geschieht schnell (20 Min.), indem man 3–5 g Substanz in einem Pt- oder Porzellantiegel abwägt und über einem kleinen Flämmchen derart erhitzt, daß der Tiegelboden etwa 10 cm von der Flamme entfernt ist. Der Nitritgehalt wird durch Titrierung einer Lsg. der Substanz mit  $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat nach FELDHAUS-KUBEL bestimmt. — II. Kalkstickstoff. Zur N-Best. werden 1 g Substanz mit 30 ccm eines erkalteten Gemisches gleicher Raumteile  $H_2SO_4$  und W. und 1 Tropfen Hg im offenen Kolben gekocht; in  $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. ist die Umsetzung des gesamten N in Ammoniumsalz vollendet. Das Verf. nach KJELDAHL in der üblichen Ausführungsart gibt zu geringe Werte. — III. Stickstoffkalk. Er unterscheidet sich vom Kalkstickstoff durch den Chlorgehalt. Die N-Best. geschieht auch hier leicht nach dem unter II. angegebenen Verf. Bei der Best. des Cl als AgCl ist auf etwaiges Ausfallen von Cyanamid-silber zu achten und deshalb der Zusatz von  $HNO_3$  nicht zu gering zu bemessen (vgl. KAPPEN, S. 1179). (Chem.-Ztg. 35. 1045–46. 23/9. Münster i/W.) RÜHLE.

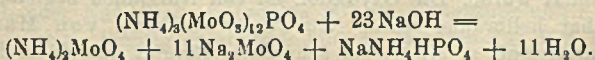
**Franz Hundeshagen**, *Zur Alkalimetrie des Magnesium-Ammoniumphosphats und Acidimetrie des Ammonium-Phosphormolybdats. Vorschläge zur Vereinfachung der Analyse von Phosphaten und phosphorhaltigen Produkten*. Es handelt sich 1. allgemein um den Ersatz des Glühens u. des Wägens des Magnesiumpyrophosphats durch die alkalimetrische Titrierung des unmittelbar gefällten oder durch Vermittlung des Ammoniumphosphormolybdats erhaltenen Magnesium-Ammoniumphosphats, 2. bei dem Molybdänverf. um die unmittelbare acidimetrische Titrierung des Molybdännd., u. 3. namentlich in der Analyse der Rohphosphate, um die Ausschaltung des Molybdänverf. durch das Citratverf. mit unmittelbarer Fällung der  $P_2O_5$  als Magnesiumammoniumphosphat und Titrierung des letzteren wie unter 1.

1. Alkalimetrie des Magnesiumammoniumphosphats. Das früher (Chem.-Ztg. 18. 445 und 490; C. 94. I. 876) beschriebene Verfahren des Vfs. hat sich mit einigen kleineren Abänderungen durchaus bewährt. Wird zu einer mit Methylorange (oder einem anderen Indicator, z. B. Carmin) gefärbten wss. Aufschlammung des Nd. die S. ( $\frac{1}{10}$ -n.) allmählich zugefügt, so tritt nach Klärung der Fl. plötzlich, meist auf 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. S. genau erkennbar, der Umschlag ein; in diesem Stadium ist das Magnesiumammoniumphosphat gerade eben in Dihydrophosphat umgewandelt worden nach:



Je 2 Äquivalenten der verbrauchten S. entspricht somit 1 Atom P oder  $\frac{1}{2}$  Mol.  $P_2O_5$ , jeder cem  $\frac{1}{10}$ -n. S. (O = 16, P = 31,04) zeigt somit an 0,001552 g P oder 0,003552 g  $P_2O_5$ . Auf die eingehende Beschreibung der Arbeitsweise (vgl. hierzu auch Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 463; C. 1911. I. 427) und die sonstigen hierzu gegebenen Ausführungen kann nur verwiesen werden. Für die Richtigkeit der Titrierung ist es belanglos, ob die  $P_2O_5$  im Nd. als  $MgNH_4PO_4$  oder als  $NH_4$ -reicheres Doppelphosphat oder als Trimagnesium- oder Tricalciumphosphat vorhanden ist, wenn nur die 3 H-Atome der  $H_3PO_4$  durch ein dem Indicator gegenüber vollwertig basisches Metall vertreten sind.

2. Acidimetrie des Ammoniumphosphormolybdats. Nach der früheren Arbeit des Vfs. (Ztschr. f. anal. Ch. 28. 141; C. 89. I. 619) wird das Ammonium-Phosphordodekamolybdat bei der Titrierung mit kaustischem Alkali bei Ggw. von Phenolphthalein (oder Lackmus) nach folgender Gleichung gesättigt:



Jedem Atom P entsprechen demnach 23 Mol. NaOH, es würde somit 1 cem n. NaOH- (oder KOH-) Lauge 0,0013496 g P oder 0,0030887 g  $P_2O_5$  anzeigen. Vf. geht weiterhin auf die Bedingungen ein, die überhaupt zur quantitativen Fällung der  $P_2O_5$  mit Molybdänsg. und zur Erhaltung von Ndd. bestimmter Zus. zu beachten sind, und bespricht eingehend die Ausführung der Titration (vgl. Original).

3. Citratmethoden und Alkalimetrie des Magnesiumammoniumphosphats, angewandt auf die Analyse von Rohphosphaten. Es wird nachgewiesen, daß auch die Citratverf. bei ihrer Anwendung auf die Analyse der Rohphosphate Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben dürfen, u. daß sie verdienen, zu diesem Zwecke einer eingehenden Prüfung unterzogen zu werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 283—94. 15/8. 302—9. 30/8. 322—24. 15/9. [2/8.] Stuttgart.) RÜHLE.

Hans Augustin, *Über die Kohlenstoffbestimmung in Stahl- und Eisensorten im elektrischen Ofen*. Vf. hat das Verf. von LORENZ (Ztschr. f. angew. Ch. 6. 313. 395. 411), das in einer direkten Verbrennung im O-Strome und Auffangen der entstandenen  $CO_2$  besteht, für die Praxis des Hüttenlaboratoriums brauchbar gemacht durch Verwendung eines elektrisch geheizten Röhrenofens, in dem bei etwa 1000° nicht nur in allen gewöhnlichen Eisen- und Stahlsorten, sondern auch in allen Spezialstählen und in allen hochprozentigen Legierungen des Fe mit Si, Cr, Ti, V, W usw. der C durch Verbrennen oder Glühen der Materialien im O-Strom ohne jeden Zusatz vollständig zu  $CO_2$  verbrennt. Es ist dabei gleichgültig, ob die Proben in Form von Pulver, Bohrspähnen oder Stücken verwendet werden, wohl aber wird dadurch der Verlauf der Verbrennung und ihre Dauer beeinflusst. An Hand einer Abbildung wird die verwendete Apparatur nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1800—3. 22/9. [21/7.] Donawitz.) RÜHLE.

Hartwig Franzen und O. v. Mayer, *Über den Nachweis des Kohlenoxyds mit Blut*. Vf. haben die verschiedenen Blutproben zum Nachweis von CO nachgeprüft u. kommen zu dem Schluß, daß die schärfsten Proben die HOPPE-SEYLERsche Natronprobe in der Modifikation von SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 12. 227; C. 88. 378), die Ferrocyankaliumprobe und die Tanninprobe nach KUNKEL und WELZEL (Sitzungsberichte der physik.-mediz. Gesellsch. zu Würzburg 1888. S. 86) sind, welche alle drei mit Sicherheit 1% CO im Blut nachzuweisen gestatten. Während sich aber die Farbenunterschiede bei der Tanninprobe erst nach mehrstündigem Stehen ausbilden, sind sie bei der SALKOWSKischen Modifikation und bei der Ferrocyankaliumprobe schon nach ganz kurzer Zeit mit aller Deutlichkeit zu sehen, so daß diese beiden Proben für den praktischen Nachweis kleiner Mengen CO am meisten zu empfehlen sind. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 669—79. 25/8. Heidelberg. Univ.-Lab.) ALEFELD.

P. N. Raikow und P. Tischkow, *Bestimmung des Mangans als Manganoxydul, Manganoxyduloxyd und Mangansquioxid*. Vf. haben durch Unterss. festgestellt, daß Manganoxydul,  $MnO$ , eine passende Verb. zur Best. des Mn ist, und daß sich die drei Oxyde,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  und  $Mn_3O_4$ , quantitativ ineinander überführen lassen. Zur Umwandlung von Manganoxyden in  $MnO$  wurde  $Mn_2O_3$  und  $Mn_3O_4$  mit einem Teclubrenner im Rosetiegel im starken H-Strom erhitzt, wobei nach mehreren Minuten vollständig homogenes  $MnO$  von blaßgrüner Farbe erhalten wurde. Zur Umwandlung von Manganoxyden in  $Mn_2O_3$  wurde  $Mn_3O_4$  im  $CO_2$ -Strome einige Minuten stark erhitzt, während  $MnO$  an der Luft mit dem Gasgebläse erhitzt wurde. Die Oxydation ist von Aufglühen begleitet. Das homogene  $Mn_2O_3$  hat hellbraune Farbe. Zur Umwandlung von Manganoxyden in  $Mn_3O_4$  wurde  $MnO$  u.  $Mn_2O_3$  bei schwacher Rotglut mit einem Bunsenbrenner

in einem O-Strom erhitzt. Das homogene  $Mn_2O_3$  ist dunkelschwarz. — Die Überführung von  $MnCO_3$  in  $Mn_2O_3$  vollzieht sich in ca. 15 Minuten, wenn man im O-Strom mit einem Bunsenbrenner anfangs stark und darauf bei Rotglut erhitzt. — Die Umwandlung von  $MnSO_4$  in  $Mn_2O_3$  macht Schwierigkeiten; am besten gelingt sie, wenn man mehrere Male abwechselnd je 5—10 Minuten im H-Strom u. an der Luft stark glüht. Zur Kontrolle der Analyse genügt es, wenn man das zu bestimmende Mn als MnO und  $Mn_2O_4$  wägt; sie lassen sich schnell und quantitativ ineinander umwandeln. (Chem.-Ztg. 35. 1013—15. 16/9. Sofia. Univ.-Lab.)

ALEFELD.

H. Bardt, Vereinfachte Methode zur Analyse des Kupferjodürs. Vf. schlägt folgende Methode zur Analyse von CuJ vor, die keine ausgedehnte Apparatur erfordert und dabei genaue und zuverlässige Resultate liefert: Man dekantiert ca. 5 g Substanz mit verd.  $NH_3$ , filtriert und wäscht nach bis zur Cu-freien Rk. Von dem in  $NH_3$  l. Teil wird eine aliquote Menge unter Zusatz von Weinsäure in 1%ig. ammoniakalischer Lsg. elektrolysiert. Die Pt-Elektrode wird bei geschlossenem Stromkreis herausgenommen und nach beendeter Abscheidung (ca. 3—4 Stdn.) abgespült und das Cu in konz.  $HNO_3$  und unter Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  wieder elektrolysiert unter Benutzung derselben Kathode bei ND. 100—0,5 Amp., wobei man einen festhaftenden Cu-Belag erhält. Der in  $NH_3$  unl. Teil, der in  $HNO_3$  gel. wird, wird ebenso behandelt. In der Lsg. der ersten Cu-Abscheidung wird nach Zusatz von Chlf. und HCl mit Thiosulfat das Jod titriert. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 695—96. 25/8. Charlottenburg.)

ALEFELD.

J. R. Cain, Die Bestimmung von Vanadium in Vanadium- und Chrom-Vanadiumstahl. Vf. stellt zunächst die Verf. zur Best. von Vanadium, sowie die Fehler derselben zusammen. Zur Unters. werden 2—4 g der Probe in 40—60 ccm 10%iger  $H_2SO_4$  gelöst. Das Unlösliche wird abfiltriert, dreimal mit W. gewaschen u. wenige Minuten mit  $KHSO_4$  geschmolzen. Die wässrige und saure Fl. werden vereinigt und nach dem Neutralisieren mit Soda langsam mit 1—2 g Cadmiumcarbonatpulver versetzt und in einem bedeckten Gefäß gekocht. Nach dem Absetzen wird schnell abfiltriert und zweimal mit h. W. gewaschen. Der Nd. wird in h. 10%ig.  $H_2SO_4$  gelöst. Das kalte Filtrat wird mit so viel  $NH_3$  neutralisiert, daß beim Kochen kein Nd. entsteht u. dann  $H_2S$  eingeleitet. Nach dem Absetzen wird filtriert und dreimal mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird auf 70 ccm eingengt und mit Hg als Kathode bei 5—6 Amp. und 6—7 Volt elektrolysiert. 3 bis 4 ccm des Elektrolyten werden auf Chrom u. Eisen geprüft. Nach dem Elektrolysieren gibt man 2—3 ccm  $H_2SO_4$  zur Lsg., erwärmt auf 70—80° und fügt aus einer Pipette  $KMnO_4$  bis zur Rotfärbung zu, leitet dann  $SO_2$  und danach  $CO_2$  in die kochende Lsg. Es wird durch Asbest filtriert und mit  $1/50$ -n.  $KMnO_4$  bei 70° titriert. Eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln ist beschrieben, sowie eine größere Zahl von Analyseergebnissen zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 476—81. Juli. [5/5.] Washington. D. C. Bureau of Standards.) STEINHORST.

H. C. Sherman und A. Gross, Der Nachweis von Salicylsäure. Durch die violette, bald verblassende Farbe mit  $FeCl_3$  weist man selbst sehr geringe Mengen von Salicylsäure nach. 10 ccm einer Salicylsäurelsg. von 1:400000 und 25 ccm einer solchen von 1:750000 zeigen noch deutlich eine Färbung, da dieselbe sowie auch die Rk. mit MILLONS Reagens von vielen Körpern gegeben wird, schlägt Vf. die Prüfung nach JORISSEN (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 3. 259) vor. Zu der in einem Reagierzylinder befindlichen Probe werden 4—5 Tropfen 10%ig.  $KNO_3$  oder  $NaNO_2$ , 4—5 Tropfen 50%ig. Essigsäure und 1 Tropfen 1%ig.  $CuSO_4$ -Lsg. gegeben, tüchtig geschüttelt und 45 Minuten auf dem Wasserbade er-

wärmt. Nach dem Abkühlen wird auf rötlichbraune Färbung geprüft. In 5 bis 8 ccm einer Lsg. von 1:1000000 und 18—25 ccm einer solchen von 1:3000000 und 1:3500000 ist Salicylsäure noch nachweisbar. Die Farbe bleibt im Gegensatz zu der durch  $\text{FeCl}_3$  hervorgerufenen beständig, und es kann die Prüfung nach JORISSEN nach der mit  $\text{FeCl}_3$  vorgenommen werden. Phenol gibt die gleiche Färbung, Benzoe-, Zimt- und Weinsäure dagegen nicht. Phenol ist in einer Verdünnung von 1:100000 noch nachweisbar, mit MILLONS Reagens noch in der Verdünnung 1:2000000. Saligenin gibt eine Rotfärbung bei 1:10000, eine Gelbfärbung bei 1:100000. 2-Oxyisophthalsäure gibt die Rk. in einer Verdünnung von 1:100000. Maltol, Isomaltol, Orcin, Arbutin, Resorein und Phloricin geben keine Rk. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 492—93. Juli. [8]5.) HAVEMEYER  
Lab. of Columbia Univ.) STEINHORST.

A. Hugh Bryan, A. Given und M. N. Straughn, *Die Extraktion von Getreide und Viehfutter zur Zuckerbestimmung. Ein Vergleich der Alkohol- und der Sodadigestion.* In der Einleitung stellt Vf. die über dieses Thema existierende Literatur zusammen. Die Methode, die Vf. zum Extrahieren von Getreide, Viehfutter und Pflanzenprodd. anwendet, kann wegen ihrer Ausführlichkeit hier nicht in einzelnen referiert werden. Die Methode beruht auf Kochen mit 50%ig. A. Die Extraktion mit W. bei Ggw. von Soda zur Verhinderung der Enzymwirkung muß sehr schnell und äußerst sorgfältig ausgeführt werden. Nach der Klärung wird zweckmäßig mit Bleiacetat versetzt. Die S. muß genau bestimmt u. danach das Carbonat bemessen werden. Dieses Verf. bietet nur Vorteil bei Reihenvers. aus dem gleichen Material. Eine Kontrollprobe mit A. ist stets zu machen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 486—92. Juli. [10]4.) STEINHORST.

L. v. Liebermann und V. Andriská, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Feinheitsgrades der Weizenmehle.* Vf. stellen sich Gemische aus fast kleiefreiem Weizenmehle u. stärkefreier Kleie nach verschiedenen Verhältnissen her, schütteln je 1 g eines solchen Gemisches mit 10 ccm Chlf. in Reagensgläsern bestimmter Abmessungen und beobachten die Färbung der nach einiger Zeit auf dem Chlf. entstandenen Schicht, die je nach dem Feinheitsgrad, bzgl. dem Kleiegehalte jeden Weizenmehles verschieden ist. Durch Vergleich dieser bekannten Proben mit zu prüfenden Mehlen nach dem angegebenen Verf. kann auf den Kleiegehalt der letzteren geschlossen werden. Vf. glauben, mit diesem Verf. den Verkehr mit Weizenmehl auf die genaue Grundlage eines quantitativ bestimmten Kleiegehaltes stellen u. des bisher geübten Pekarisiertens entraten zu können. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 22. 291—94. 1/9. [29]4.) Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Hans Kreis, *Zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl mittels Glycerinkalilauge.* Vf. hat das Verf. von SIEGFELD (Chem.-Ztg. 32. 1128; C. 1909. I. 46) mit Erfolg verwendet, es aber weiter abgeändert, da es in letzter Zeit schwer war, ein Glycerin, das frei von flüchtigen Fettsäuren war, zu erhalten (blinde Vers. ergaben REICHERT-MEISZLSche Zahlen bis zu 1,5). Es werden 5 g Fett mit 6 ccm Glycerinkalilauge (2 Raumteile KOH [1 + 1] u. 4 Raumteile Glycerin) verseift u. im übrigen genau nach LEFFMANN-BEAM verfahren. Die Verseifung verläuft etwas rascher als bei Verwendung von 20 ccm Glycerinkalilauge, u. es braucht die Anforderung an das Glycerin, betreffend seinen Gehalt an flüchtigen SS., nicht so hoch gespannt zu werden. (Chem.-Ztg. 35. 1053—54. 26/9. Basel.) RÜHLE.

E. Carlinfanti und P. Marzocchi, *Bestimmung von Saponin und Saccharin in Ölemulsionen.* Vf. arbeiten nach folgender Methode: 100 g der zu untersuchenden



Emulsion werden in einem geräumigen Becherglase mit dem gleichen Volumen W. verd., nach und nach mit 400 ccm A. von 95—96° unter Umschütteln versetzt, während 2 Stdn. öfters ungeschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wird die klare Fl. von der darunter befindlichen Fettmasse durch Leinwand abfiltriert, das Fett nochmals mit 60—65%ig. A. ausgezogen und wieder filtriert. Die vereinigten Filtrate werden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingengt. Aromatische Stoffe werden mit Ä. ausgeschüttelt, sodann 20 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugegeben und mit 9 ccm Phenol ausgeschüttelt. Saponin löst sich im Phenol. Die Ausschüttelung wird noch einige Male wiederholt. Die vereinigten Phenolauszüge werden sodann mit einer Mischung aus 100 ccm Ä., 30 ccm W. und 5 ccm A. durchgeschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist alles Saponin in die wss. Schicht übergegangen. Abdampfen auf dem Wasserbade u. ausziehen mit Aceton. — Zur Bestimmung von Saccharin wird die ätherische Lsg., welche die aromatischen Stoffe enthält mit W., welches mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert ist, durchgeschüttelt. Durch Verdampfen des Ä. wird das Saccharin gewonnen u. als salicylsaures Alkali bestimmt. (Boll. Chim. Farm. 50. 609—15. August. [Juni.] Rom. Chem.-pharm. Inst.) GRIMME.

A. A. Shukow und P. J. Schestakow, *Über die Bestimmung der Waschkraft von Seifen*. Vf. haben zur Best. der Waschkraft von Seifen Baumwollgut mit einer mit Lampenruß versetzten Lsg. von Lanolin in Benzin gefärbt. Wäscht man das auf solche Weise gefärbte Baumwollzeug in einer Waschmaschine mit verschiedenen Seifen unter Innehaltung der gleichen Bedingungen von Zeit, Temp., Konzentration der Seifenlsgg. etc., so kann man den Wascheffekt der verschiedenen Seifen bequem vergleichen. Nach der abnehmenden Waschkraft ordnen sich die Seifen folgendermaßen: Talgseifen, Seifen aus fl. Pflanzenölen und Olein, Cocos u. Palmkernseifen, Harzseifen. Bei einer 0,2—0,4%ig. (auf Reinseife berechnet) Lsg. wird der beste Effekt erzielt; der Effekt sinkt bei höherer u. niedrigerer Konzentration der Seifenlsg. (Chem.-Ztg. 35. 1027. 19/9. Petersburg. Lab. d. Fabriken von A. M. SHUKOW.) ALEFELD.

G. Warcollier, *Bestimmung von Weinsäure in Äpfeln und Birnen, in Äpfel- und Birnenwein*. Vf. beweist, gestützt auf mehrere Analysentabellen, daß alle Methoden zur Best. von Weinsäure in Äpfeln und Birnen und den daraus gewonnenen Weinen keine einwandfreien Resultate geben. Eine Ausnahme bildet nur das Verf. von KLING (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 567; C. 1910. II. 691) beruhend auf der Abscheidung der S. als Calciumracemat. Auf Grund eines reichen Analysenmaterials kommt Vf. zu dem Schluß, daß Weinsäure in der Regel weder in Äpfeln und Birnen, noch in naturellen Äpfel- und Birnenwein enthalten ist. (Ann. des Falsifications 4. 485—90. Sept. Caën. Obstbauversuchsstation.) GRIMME.

C.-V. Garola und V. Braun, *Nachweis von Olivenpreßrückständen in Pfeffer*. Der zu untersuchende gemahlene Pfeffer wird mit einer Lsg. von salzsaurem Paraphenylendiamin behandelt. Olivenmehl färbt sich intensiv rot. Nach Zusatz von Essigsäure läßt sich der Farbstoff mit Ä. ausschütteln. Der mkr. Nachweis gelingt leicht wie folgt: Einbetten des Pulvers in eine 1%ige Lsg. des Reagens,  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen lassen. Unter dem Polarisationsmikroskop leuchten die gelbrötlich gefärbten Oliventeile hell auf. Die Methode ist durch zwei mkr. Bilder erläutert. (Ann. des Falsifications 4. 467—69. Sept. Chartres. Landw. Vers.-Stat.) GRIMME.

Emil Hugo Fittipaldi, *Eine neue Methode zum Nachweis der Albumosen im Harn*. 10—20 ccm Harn werden mit dem 6-fachen Vol. absol. A. versetzt; nach

24-stdg. Stehen und Absetzen des entstandenen Nd. wird die Fl. vom Nd. durch Dekantieren getrennt und der Nd. in möglichst wenig 31—32%ig. Natronlauge gel. Die alkal. Lsg. wird mit einer frisch bereiteten ammoniakalischen Nickellsg. (gleiche Teile  $\text{NH}_3$  und einer 5%ig. Lsg. von  $\text{NiSO}_4$ ) versetzt. Bei Ggw. von Albumosen oder Peptonen im Harn entsteht sofort eine rotorange Färbung. Die Rk. wird nicht von nativen Eiweißkörpern, von Harnsäure, Cyanursäure, Xanthin, Hypoxanthin, Sarkosin, Urobilin, hervorgebracht. — Die Methode ist zugleich für den *Albumosennachweis im Blut* geeignet; das Blut wird mit Tierkohle erhitzt, erkalten gelassen, filtriert und das Filtrat, wie oben angegeben, weiter behandelt. Von den Albumosen gibt nach D'ONGHIAS Unterss. die C-Deuteroalbumose u. das A-Pepton die Ni-Rk. nicht, aber ebensowenig die Biuret- u. D. MARENDUZZO hat unter Leitung des Vf. das Verf. geprüft und gefunden, daß überaus häufig bei Albuminurien, besonders wenn große Mengen von Albumin ausgeschieden werden, Albumosen im Harn erscheinen. Er erklärt diesen Befund durch die Ggw. proteolytischer Enzyme im Harn. Albumosenähnliche Körper sind schließlich von TRONO, einem anderen Schüler des Vf., im Auswurf bei verschiedenen Krankheiten der Atmungsorgane mit der Nickelprobe nachgewiesen; ihre Menge geht mit dem Gehalt an Eiterkörperchen im Sputum parallel. (Dtsch. med. Wochenschr. 37. 1890—91. 12/10. [9/7.] Neapel. Lab. d. I. Med. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

**Otto V. C. E. Petersen**, *Über die Anwendbarkeit von Anilinfarben als Reagens auf Gallenfarbstoff im Harn*. Methylviolett ist schon lange als Reagens auf Gallenfarbstoffe bekannt. Nach Vf. reagieren stark gallenfarbstoffhaltige Harne sowohl auf Methylenblau, Nilblau, als auch auf Farbstoffe, die den Anilinfarben fernstehen, z. B. Indigocarmin und Berlinerblau. Es kann also von einer chemischen Verb. bei der Rk. nicht die Rede sein. Aber auch gallenfarbstofffreie Harne färben sich mit blauen Farbstoffen grün; die Stärke der Färbung nimmt mit der angewandten Harnmenge zu. Die Rk. ist ausschließlich eine „optische“ Rk. auf gelbe Farbstoffe und hat mit einer chemischen Rk. nichts zu schaffen. Die Rk. mit Anilinfarben kann zwar als grobe und vorläufige optische auf Gallenfarbstoffe benutzt werden, kommt aber an Feinheit den chemischen Proben nicht gleich; sie kann auch nur bei Zusatz von kleinen Harnmengen Bedeutung haben. Zum Nachweis von kleinen Mengen Gallenfarbstoff können nur MARSHALLS u. HAMMARSTENS Methode mit Erfolg angewendet werden. Letztere ist in dem Falle, wo man den Gallenfarbstoff mit  $\text{BaCl}_2$  füllt, den Nd. zentrifugiert und mit dem Reagens ausschüttelt, ganz außerordentlich empfindlich. — Für orientierende Zwecke ist Methylenblau oder Nilblau dem Methylviolett vorzuziehen. Man wendet den Farbstoff in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. (Dtsch. med. Wochenschr. 37. 1891—92. 12/10. Kopenhagen. Rigahospital.) PROSKAUER.

**Best**, *Harnsedimente*. Vf. gibt in längerer Ausführung alles Wissenswerte über den Harn im allgemeinen, seine normalen und pathologischen Bestandteile, worauf sich die chemische Analyse zu erstrecken hat. Der zweite Teil bringt eine Anleitung zum mkr. Nachweis von organisierten und nicht organisierten Harnsätzen u. zufälligen Verunreinigungen des Harns. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. 26. 844—46. 7/10. 853—54. 11/10. Darmstadt. Vortrag anlässlich der Fortbildungskurse zu Darmstadt [7.—19/8.]) GRIMME.

**Léon Ronnet**, *Charakteristik der künstlichen Farbstoffe, deren Anwendung zur Färbung gewisser Lebensmittel gestattet ist*. Vf. gibt einen Analysegang zur Identifizierung der betreffenden Farbstoffe, der durch die Tabelle auf S. 1491 erklärt wird. (Ann. des Falsifications 4. 474—75. Sept. Reims. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

Die wss. Lsg. des Farbstoffes durch Zusatz von 10%ig. KOH alkal. gemacht und mit Ä. ausgeschüttelt.

Der Ä. ist gefärbt oder ungefärbt, färbt sich jedoch durch Schütteln mit 5%ig. Essigsäure.

### Basische Farbstoffe.

Aminoderivate des Diphenylmethans  
 Rosanilins  
 gelber Farbstoff grüner violetter Farbstoff  
 Auramin Malachit-Pariser grün Violett

nicht reduzierbar durch Zinnchlorür in salzsaurer Lsg.

Der Ä. ist ungefärbt, färbt sich auch nicht durch Schütteln mit 5%ig. Essigsäure

### Saure Farbstoffe.

Die wss. Lsg. des Farbstoffes angesäuert mit Essigsäure und mit Ä. ausgeschüttelt

Der Ä. ist gefärbt oder färbt sich durch Schütteln mit 20%ig.  $\text{NH}_3$

### Saure Sulfocarbstoffe.

#### Nitrophenol-

#### verb.

rot	orange	gelb	hellgelb	rot	grün	blau	violett
Bordeaux B	Chrysoin						
Krystall-	Orange I.			Säure-fuchsin	Säure-grün J	Säure-violett 6B.	
Bordeaux S							
Neococcin							
Echtrot							
Ponceau RR							
Ecariate R							

Wasserblau 6B  
 Patentblau

#### Oxyazoverbb.

#### verb.

#### Chrysoin

#### Orange I.

#### Naphthol-

#### gelb

#### Ponceau RR

#### Ecariate R

#### reduzierbar durch Zinn-

#### chlorür in salzsaurer Lsg.;

#### nicht reoxydabel; ohne

#### Amidgruppe.

**Louis Allen und Martin Auerbach**, *Das Thuau-de Korsaksche Verfahren zur Erkennung von Mangrove in Gerbestrukturen*. (Vgl. S. 912.) Das Verf. ist zum Nachweise von Mangrove in Quebrachoextrakten, worauf sich die Verss. der Verff. erstrecken, nicht anwendbar. Die Rk. beruht auf der Ggw. von Chloriden (Mangroveholz ist stark chloridhaltig); ihr positiver Ausfall kann aber auch durch den Salzgehalt natürlicher, zur Darst. der Extrakte verwendeten Wässer verursacht werden u. ihr negativer Ausfall berechtigt noch nicht zum Schluß auf die Abwesenheit von Mangrove, da durch längeres Kochen mit  $H_2SO_4$  die die Rk. bedingende HCl verflüchtigt werden kann. (Collegium 1911. 333—34. 16/9. [3/8.] Hamburg. Spez.-Lab. f. d. Gerberei- u. Lederind. Dr. LOUIS ALLEN.) RÜHLE.

**Ch. Blarez**, *Analyse der Terpentingöle*. Die Abhandlung enthält eingehende Angaben über den Gang einer derartigen Analyse u. die Methoden zum Nachweis der hauptsächlichsten Verfälschungen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 328—36. 15/9.) DÜSTERB.

**Georges Magnin**, *Neue Methode zur Zerstörung der organischen Substanz durch Brom, anwendbar insbesondere in der Toxikologie*. Vf. empfiehlt, die organische Substanz in einem langhalsigen Kolben mit einer gewissen Menge Brom auf dem Wasserbade zu erwärmen. Das Brom wirkt wie das Chlor, die resultierende Fl. ist aber heller u. klarer, als die bei der Zerstörung der M. durch Chlor entstehende. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 302—6. 1/10. Buenos-Aires.) DÜSTERBEHN.

**Charles Baskerville und Reston Stevenson**, *Die Chemie der Anästhetica*. II. *Prüfung von Handelssauerstoff*. (Vgl. S. 399.) Ausführliche Besprechung der Methoden zur Darst. u. Unters. von Sauerstoff für Arzneizwecke. Untersucht sind 7 Proben von 92,8—99,23% Gehalt; letzterer Wert ist bei den Proben erhalten, die auf elektrolytischem Wege oder beim  $Na_2O$ -Verf. erhalten sind. Es muß auf die Anwesenheit fester oder fl. Körper in den Bomben geprüft werden und ferner auf folgende gasförmige Bestandteile: W., HCl,  $HNO_3$ , organische S.,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ , organische Basen,  $CO_2$ , Halogene, Chloroxyde, HCN,  $(CN)_2$ ,  $PH_3$ ,  $SbH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ , seltene Gase. Vff. stellen ein Schema zur qualitativen und quantitativen Unters. auf. Zum Schluß sind die Reinheitsprüfungsmethoden des O in der Medizin zusammengestellt. 2 l Gas sollen in  $Ba(OH)_2$  nur Opalescenz hervorrufen. 5 l Gas, nacheinander mit NaOH und CuO behandelt, dürfen  $Ba(OH)_2$  nicht trüben. Der Mindestgehalt an O soll 94% betragen. Fl. und feste Körper dürfen nicht vorhanden sein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 471—76. Juli. [April.\*] New-York, College of the City.) STEINH.

**Charitschkow**, *Technische Destillationsprobe der Erdöle*. Statt der üblichen gläsernen Rundkolben nach ENGLER verwendet der Vf. kupferne, zylinderische, flaschenförmige Rundkolben für 500 ccm Erdöl. Sie können auch zur Dest. unter vermindertem Druck benutzt werden. (Chem.-Ztg. 35. 1027. 19/9. Tiflis.) BLOCH.

**Francis J.-G. Beltzer**, *Unterscheidung der natürlichen Faserstoffe und der künstlichen Seiden mit Hilfe von Rutheniumrot*. Rutheniumrot [Rutheniumammoniumoxychlorid,  $Ru_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_7 + 3H_2O$ ; vgl. JOLY, C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 1299; C. 93. I. 252; MANGIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 653; C. 93. I. 788] eignet sich zur Identifizierung von natürlichen und künstlichen Fasern; es fixiert sich aus der intensiv roten, wss. Lsg. auf Pektin- und Gummistoffen, während die reine Baumwollcellulose nicht gefärbt wird. Verholzte Gewebe färben sich, frisch oder in A. konserviert, nicht an, dagegen lebhaft rosa nach der Be-

handlung mit Alkalien oder Natriumhypochlorit. Rohe, ungebleichte Baumwolle wird infolge des Vorhandenseins der Cuticula blaß rosa gefärbt; Pektinstoffe enthaltende Pflanzenfasern, wie Flachs, Ramie, Hanf, Jute, färben sich stark. Wolle und Seide werden nicht, bezw. nur sehr schwach angefärbt. — Rutheniumrot ist unl. in A. und Glycerin, so daß sich die Färbungen dadurch konservieren lassen. Da die wss. Lsg. durch das Licht unter B. eines braunen bis schwarzen Sesquioxyniederschlags reduziert wird, ist sie in Flaschen aus schwarzem Glas aufzubewahren. — Für Baumwolle und Papier in verschiedenen Reinheitsgraden und Verarbeitungsstadien, sowie Tannenholz und eine Reihe anderer Pflanzenfasern sind im Original die Farbrkk. mit Rutheniumrot, Methylenblau in essigsaurer Lsg., Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lsg. und Jod in Kaliumjodidlsg. zusammengestellt.

Die mkr. Bilder *künstlicher Faserstoffe* (Nitrocellulose-, Kupferoxydammoniaccellulose-, Viscose- und Celluloseacetatseide; Reproduktionen s. Original) gleichen sich oft vollständig. Zur sicheren Identifizierung einer Kunstseide sind immer eine größere Anzahl von Rkk. notwendig. — Denitrierte Nitrocelluloseseide färbt sich in Methylenblaulsg. intensiv an, Viscoseseide ebenfalls ziemlich kräftig; Kupferoxydammoniakseide wird fast gar nicht angefärbt, Acetatseide sehr unregelmäßig. Rutheniumrotlsg. färbt Nitrocelluloseseide sehr deutlich rot, Kupferoxydammoniakseide fast gar nicht, Viscoseseide deutlich rosa, Acetatseide unregelmäßig, zum Teil gar nicht, zum Teil rosa. (Moniteur scient. [5] 1. II. 633—41. Oktober.)

HÖHN.

W. Koenig, *Zur Bestimmung des Nicotins in Tabakextrakten*. Vf. konnte im Gegensatze zu TóTH (S. 1068) die Drehung der nach seinem Verf. (Chem.-Ztg. 35. 521; C. 1911. I. 1893) erhaltenen Nicotintoluollsgg. stets leicht im Polarisationsapp. ablesen. Die spezifische Drehung von *l-Nicotin* beträgt in Bzl. 174°, in Toluol 177°, in Xylol 181°. Die beiden Verff. des Vfs. (l. c.) werden von keinem Verf. an Genauigkeit übertroffen. Das Verf. von ULEX (Chem.-Ztg. 35. 121; C. 1911. I. 1085) scheint völlig unbrauchbar zu sein. Das Verf. von v. DEGRAZIA (Fachliche Mitteilungen d. österr. Tabakregie 1910. 87; C. 1911. I. 1085) muß, wie TóTH (l. c.) gefunden hat, niedrigere Werte als die damit verglichenen Verff. geben, da v. DEGRAZIA die hohe spezifische Drehung des Nicotins von 169,5 zugrunde legt. (Chem.-Ztg. 35. 1047—48. 23/9. Groß-Lichterfelde. Chem. Unters.-Amt des Kreises Teltow.)

RÜHLE.

## Technische Chemie.

Hugo Petersen, *Intensivbetrieb der Schwefelsäurefabrikation*. Bemerkungen gegen AUREL NEMES (S. 805) und THEODOR MEYER (S. 805). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1811—12. 22/9. [31/8.] Charlottenburg.)

BLOCH.

Franz H. Fuhrmann, *Die Herstellung der Perborate*. Zusammenfassende Schilderung der Darst. von Natriumperborat, Perborax und der Perborate von Magnesium, Calcium, Zink u. Aluminium im Kleinen u. im Großen mit Hinweis auf wesentliche Punkte für die Fabrikation von Natriumperborat im Großen. (Chem.-Ztg. 35. 1022—23. 19/9. 1038—39. 21/9.)

BLOCH.

Paul Rohland, *Über die Hydratation und Erhärtung des Zements* (S. 308). Vf. betont gegenüber KEISERMANN (Kolloidchem. Beih. 1. 424; C. 1910. II. 1338), daß er sich stets gegen die Annahme der B. einer Verb. von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaSiO}_3$  bei der Erhärtung gewendet und auf die Rolle der Kolloidstoffe hingewiesen habe. Außerdem wird eine Ultramikrophotographie des Zements im Zustand des

Abbindens nach H. AMBRONN wiedergegeben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 21—22. Juli. [31/5.] Stuttgart.) GROSCHUFF.

Max von Reiboldt, *Ultramarinfabrikation*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. 35. 1023—24. 19/9. Coburg.) BLOCH.

A. Rzehulka, *Das Auffangen des Flugstaubes bei metallurgischen Prozessen*. Zusammenfassende Besprechung der grundlegenden Bedingungen, unter denen eine Flugstaubabscheidung am besten eintritt und der Verhältnisse, die für die Beurteilung einer Flugstaubgewinnungsanlage hinsichtlich ihrer Wirksamkeit festzustellen sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1803—7. 22/9. [31/7.] Borsigwerk, Oberschlesien.) RÜHLE.

P. Rinckleben, *Gärungsindustrien (Spiritus-, Presshefe-, Essigindustrie)*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete während der Jahre 1909 und 1910. (Chem.-Ztg. 35. 993—94. 12/9. 1006—8. 14/9.) BUSCH.

Bonis, *Die Verbesserungsmittel*. Vf. unterscheidet solche Verbesserungsmittel, [bonificateurs], welche ausschließlich aus wss. oder alkoh. Aufgüssen u. Macerationen von Pflanzenstoffen bestehen und als die wirklichen Verbesserungsmittel zu bezeichnen sind, u. solche, welche beträchtliche Mengen der verschiedenen Bestandteile der natürlichen *Branntweine* enthalten u. als künstliche Branntweinessenzen oder konzentrierte künstliche Branntweine zu bezeichnen wären. Die Fabrikation und den Verkauf der letzteren Gruppe dieser Verbesserungsmittel will Vf. unter Strafe gestellt wissen, wenn dieselben dazu dienen sollen, die *Weine*, Moste und natürlichen Branntweine zum Zwecke einer Täuschung des Käufers zu verbessern oder mit einer Blume zu versehen. (Ann. des Falsifications 4. 461—67. September.)

DÜSTERBEIN.

Louis v. Vetter und Ed. Moufang, *Das Ozon in der Brauerei*. Vf. teilen die Erfahrungen mit, die sie mit der Anwendung des Ozons im Brauereibetriebe gemacht haben. Das Ozon wird 1. bei der Ventilation gebraucht, und zwar nicht als Ersatz der Frischluft, sondern nur als additives Moment zu der Frischluftventilation, u. 2. zur Sterilisation verwendet. Durch Behandlung der Hefe mit einer bestimmten Ozonkonzentration läßt es sich erreichen, daß die Hefe selbst nicht geschädigt wird, dagegen die in der Hefe vorhandenen bierschädlichen Keime abgetötet werden. (Wehschr. f. Brauerei 28. 377—82. 26/8. Betriebslabor. u. Betrieb der Brauerei TH. BOCH & Co. in Lutterbach i. E.) KEMPE.

Harold W. Harman, *Untersuchungen über Hopfen und Hefe*. 1. Über Hopfenkochen und Hopfenharze. Vf. teilt Erfahrungen und Verss. mit, die die Wichtigkeit des Hopfenkochens für die Vollmundigkeit und den Extraktgehalt des fertigen Bieres zeigen, und erörtert die Bedeutung der Hopfenharze und ihre Veränderungen während der Kaltlagerung des Hopfens und die sich ergebenden Folgerungen für die Beurteilung des Hopfens. — 2. Beziehungen zwischen dem Hopfen und dem Stickstoffgehalt der Würzen. Die Verss., welche Aufschluß geben sollten über die Stickstofffällung in starken u. leichten Würzen bei verschiedener Hopfengabe, zeigten, daß die mit Hopfen gekochten Würzen nicht wesentlich weniger Stickstoff enthalten als die ohne Hopfen gekochten, daß also der Hopfen beim Kochen etwa ebensoviel N an die Würze abgibt, als er ausfällt. Der Hopfen scheint bis zu einem gewissen Grade anregend auf die Hefe zu wirken. Bei der Gärung war der aus Nachgußwürzen entfernte N von etwa gleichem Betrage wie der aus Vorderwürze entfernte, trotz des im Anfang höheren Stickstoffgehalts, so daß infolgedessen die im Nachwürzebier verbliebene Stickstoffmenge höher

war als die im Vorderwürzebier verbliebene. — Vers., in denen künstliche Zuckerpeptonlsgg. vergoren wurden, ergaben Folgendes: Selbst bei großen Verschiedenheiten im ursprünglichen Stickstoffgehalt ist der von der Hefe herausgenommene Stickstoff in jedem Falle derselbe. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Hefenernte unabhängig von der Menge der Anstellhefe. Der Stickstoffgehalt der Hefetrockensubstanz wechselt nicht nur mit dem Hefentypus, sondern auch mit der Beschaffenheit der Würze u. der Art der Gärung. (Wehschr. f. Brauerei 28. 385—88. 26/8. 403—405. 2/9.)

KEMPE.

Ludwig Paul, *Über ein neues Seidefärbeverfahren*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Seide Di- u. Tetrazoverbb. aus verd. Lsg. waschecht zu fixieren vermag; beim Behandeln derart präparierter Fasern mit verd. Lsgg. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin oder schwach alkal. Lsgg. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin etc. entstehen wasch-, seifen- und lichtechte Färbungen auf der Faser. Wolle und Baumwolle sind nicht imstande, Diazoverbb. in so starker Verdünnung zu absorbieren und festzuhalten. — Siedendes Resorcin gibt mit einer zur Sulfurierung unzureichenden Menge monohydratischer Schwefelsäure unter heftiger Rk. einen roten Farbstoff, als Nebenprod. eine leichter l., gelbe, in alkal. Lsg. stark grün fluoreszierende Substanz. Das Gelingen der Rk. ist durch die Einw. von Resorcin-sulfosäure auf Resorcin charakterisiert. An die Stelle der Resorcin-sulfosäure können auch andere Phenolsulfosäuren oder die Sulfosäuren aromatischer KW-stoffe treten. Der rote Farbstoff liefert eine rein violett färbende Bromverb.; seine an sich wertlosen, mit Alkalien braun bis gelbbraun werdenden Färbungen gehen mit Di- u. Tetrazoverbb. in volle, braune bis blaubraune Nuancen über. — Der aus Resorcin mit  $\beta$ -Naphtholsulfosäure entstehende Farbstoff gibt auf der Faser mit Tetrazodiphenyl und NaOH ein Braun. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Salicylsäure etc. fixieren sich aus ihren alkal. Lsgg. auf Seide und Kunstseide und lassen sich auf der Faser nach dem Auswaschen mit Di- und Tetrazoverbb. zu Farbstoffen entwickeln. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1857—61. 29/9. [23/6.] Straßburg.)

HÖHN.

Frédéric Reverdin, *Neue Farbstoffe*. (Vgl. Moniteur scient. [5] 1. 16; C. 1911. I. 1725.) Übersicht, besonders in bezug auf Anwendung der Farbstoffe in der Färberei. Von einer Anzahl der Prodd. werden tabellarisch die wichtigsten Rkk. mitgeteilt. (Moniteur scient. [5] 1. II. 642—55. Oktober.)

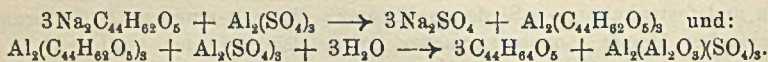
HÖHN.

A. Fiechter, *Über die Darstellung von tintenbildenden Körpern*. (Vgl. Chem.-Ztg. 35. 115; C. 1911. I. 765.) Im Anschluß an die früher beschriebenen Einwirkungsprodd. von Schwefelsäure und Schwefel auf amidierte Benzolderivate hat der Vf. analoge Körper aus Nitroderivaten, wie Nitrochlorbenzol, Dinitro- u. Trinitroderivaten, dargestellt. Die Reaktionsprodd. sind amorph und voraussichtlich sehr kompliziert zusammengesetzt; im allgemeinen in W. unl., haben ausgesprochenen Säurecharakter und sind mehr oder weniger leicht l. in schwachen Alkalien. Die Farbe der Prodd. ist tiefschwarz, bläulich, grünlich oder violettschwarz. Ein bestimmter Farbcharakter konnte nicht nachgewiesen werden. Das aus Anilin gewonnene Prod. hat einen hohen schwarzen Eisenglanz, bildet feucht angerieben ein Schubglanz- und Putzmittel, mit Fett angerieben eine schwarze Schuhereme, läßt sich auch zu tiefschwarzen Spritlacken für Holz, Metall und Leder verarbeiten. Die Körper können auch als Druckerschwärze Verwendung finden. Durch Extraktion mit A. u. Ä. lassen sich typische rote, blaue oder grünliche Farbkörper extrahieren, die jedenfalls Neben- oder Zwischenprodd. darstellen. (Chem.-Ztg. 35. 1066. 28/9. Basel.)

BLOCH.

**Reutter**, *Analyse eines aus einem ägyptischen Sarkophag stammenden Harzes*. Es handelte sich um die Analyse von 40,2 g eines Harzes aus einem Sarkophag aus der Zeit der 30. Dynastie. Das Ergebnis war folgendes. Das Harz enthielt 1,3 g harte Steine, 1,1 g graue, zerreibliche Steine, 1,2 g Stücke von Cedern- oder Cypressenholz, 1,4 g Cedernharz, 0,98 g Schmuck, 13,85 g Natron, Sand u. Pflanzenstoffe, 19,68 g Harz, bestehend aus Mastix, Styrax, Aleppobalsam und Asphalt, 0,69 g nicht näher bestimmbares Harz, vermutlich Chiosterpentin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 597—99. [25/9.\*])  
DÜSTERBEHN.

**J. Stewart Remington, Douglas A. Bowack und Percy Davidson**, *Das Leimen von Papier mit Harzverbindungen*. Die Zus. und die Eigenschaften der wichtigsten Klebemittel, sowie ihre Beziehungen zur Cellulose haben die Vff. untersucht. Die freien *Harzsäuren* sind als das wirklich leimende Prinzip anzusprechen, weil der Aluminiumextrakt aus diesen gebildet wird. Folgende Rkk. dürften sich abspielen:



Das von den Vff. hergestellte neutrale *Aluminiumresinat* enthält 4,56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , für abiotinsaures Al ergibt sich 4,94%. Die wasserfreie Verb. stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches l. in Bzl., Chlf. und h. Eg. ist. F. 135—140°. Mit Ä. und A. zers. sich das Resinat unter teilweisem Lösen. Der Al-Gehalt des Rückstandes ist größer als der des Extraktes. Die im Rückstand verbliebene Al-Verb. zers. sich unter Dunkelfärben bei 300°. Die Rk. mit Ä. und A. ist wohl durch die un stabile Verteilung der Al-Base auf die verschiedenen Harzsäuren bedingt. Doppelte und dreifache Bindung, sowie Verbb. mit Cellulose sind anzunehmen. Die B. letzterer Verb. ist vermeidbar. Frisch gefälltes neutrales Al-Resinat verhält sich genau gleich der wasserfreien Form. Vff. haben eine Reihe von Verss. über verschiedene Papiersorten gemacht, die Resultate derselben sind in Tabellenform zusammengestellt. Die Prüfung mit dem Tintetest ergab, daß nur Aluminiumresinat leimend wirkt. Die Arbeit enthält eine Anzahl rein technischer Angaben, auf die ins Original verwiesen werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 466—71. Juli. [29/3.] Lancashire, England. Aynsome Techn. Lab.)

STEINHORST.

**Bertelsmann und Hörmann**, *Die festen Brennstoffe: Koks, Briketts etc.* Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 1021—22. 19/9.; 1046—47. 23/9.)  
BLOCH.

**Naß**, *Einiges über Kunstseidenglühkörper*. Die Vorzüge der Kunstseidenglühkörper vor denen aus Ranie etc. (vgl. MÜLLER, S. 61) werden an Hand zahlreicher Photographien besprochen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 938—41. 23/9. Charlottenburg.)  
HÖHN.

## Patente.

Kl. 8 m. Nr. 239533 vom 31/5. 1910. [17/10. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld**, *Verfahren zur Erzeugung von braunen bis olivfarbigen Tönen auf der Faser*, darin bestehend, daß man die aus m- oder p-Aminobenzolazo-1,8-aminonaphtholsulfosäuren durch Kuppe-



lung mit 2 Mol. Resorcin oder 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. eines m-Diamins erhältlichen Farbstoffe nach dem Ausfärben auf der Faser mit Diazoverbb. behandelt.

**Kl. 12a. Nr. 239649** vom 13/2. 1910. [19/10. 1911].

**Graf Botho Schwerin**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektro-osmotischen Behandlung fein verteilter Substanzen*, darin bestehend, daß man an dem Pol, nach dem die festen Anteile hinwandern, Elektrolyte in der Weise zusetzt, daß die Beimischung unter Vermeidung der mechanischen Mischung ausschließlich auf elektrolitischen Wege durch Ionenwanderung erfolgt. In der Patentschrift ist die Anwendung von Natriumsulfat bei der Entwässerung von *Torf* erläutert.

**Kl. 12a. Nr. 239760** vom 6/3. 1910. [21/10. 1911].

**Richter & Richter**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von aktiver Kohle aus Gemischen von kohlenstoffhaltigen Materialien und Mineralstoffen in feiner Verteilung durch Trockendestillation*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als der Trockendestillation zu unterwerfendes Gemisch fein verteilte Klärmittel in fester Form, welche bei der zur Durchführung der Trockendestillation erforderlichen Temp. nicht sintern oder schmelzen, zusammen mit den kohlenstoffhaltigen Substanzen, die sich nach der Verwendung der ersteren auf ihnen niedergeschlagen haben, benutzt werden. — Bei den gemäß Patent 213828 (C. 1909. II. 1509) hergestellten Filterstoffen entsteht ein Prod., bei dem die aus den niedergeschlagenen Kolloidstoffen u. dgl. gebildete Kohle in feinsten Verteilung von festen Kernkörpern getragen wird, so daß durch den Prozeß der Trockendestillation die Oberfläche der Klärmittel und damit die Aktivität des Materials gesteigert wird.

**Kl. 12o. Nr. 239650** vom 25/10. 1910. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235357 vom 19/5. 1910; C. 1911. II. 171.)

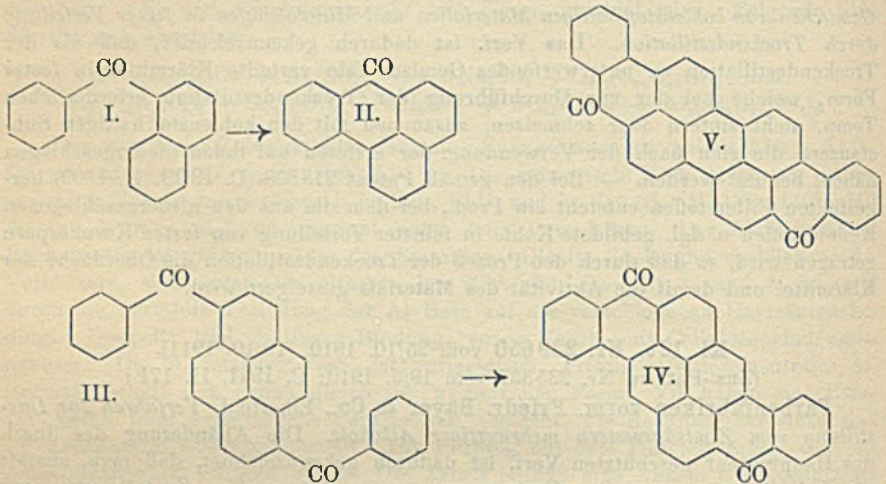
**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung vom Zimtsäureestern mehrwertiger Alkohole*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man, anstatt die freie Zimtsäure und ihre Derivate usw. zu verestern, hier *Zimtsäureester* von halogensubstituierten Alkoholen mit wss. Lsgg. von Salzen schwacher SS., zweckmäßig unter Druck, erhitzt. — *Zimtsäure-β-chloräthylester*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , aus Zimtsäure, Chloräthylalkohol und konz. Schwefelsäure, schm. bei  $31^\circ$  und hat den  $Kp_{20}$   $188-191^\circ$ ; beim Erhitzen mit Natriumacetat und verd. Essigsäure auf  $140^\circ$  entsteht *Monozimtsäureglykolester*,  $Kp_{15}$   $170-175^\circ$ . — *Zimtsäure-γ-chloroxypropylester*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$ , vom  $Kp_{20}$   $210-218^\circ$ , wird aus Zimtsäure, Monochlorhydrin und konz. Schwefelsäure dargestellt; beim Erhitzen mit Natriumacetat und verd. Essigsäure auf  $150^\circ$  entsteht *Monozimtsäureglycerinester*.

**Kl. 12o. Nr. 239651** vom 25/6. 1909. [17/10. 1911].

**Alwin Loewenthal**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten oder aus Alkoholen*. Bei der Oxydation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen werden die Rückstände der Reduktion von Salzen der Chromsäure mit flüchtigen Basen, insbesondere von Ammoniumsalzen der Chromsäure, als Kontaktmasse benutzt. Zum Unterschiede von auf anderem Wege gewonnenem *Chromoxyd* besitzt diese M. für die genannten Stoffe eine besondere Aktivität. — Aus käuflichem *Xylol* wird ein Gemisch der isomeren *Toluylaldehyde* erhalten; ferner ist in der Patentschrift die Oxydation von Methylalkohol und von Chlortoluol erwähnt.

Kl. 12o. Nr. 239 761 vom 24/5. 1910. [20/10. 1911].

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten*. Es hat sich gezeigt, daß die aromatischen Mono- und Polyketone, welche wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketoncarbonyl enthalten, durch Behandlung mit geeigneten Kondensations- oder Oxydationsmitteln in Benzanthron, Benzanthronderivate, bezw. Benzanthronfarbstoffe übergeführt werden. So liefert das *Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon* (I.) durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° *Benzanthron* (II.). Analog erhält man aus dem aus  $\alpha$ -Naphthoesäurechlorid und Naphthalin entstehenden *1,1'-Dinaphthylketon* das *Naphthobenzanthron*. Ebenso kann man auch solche Mono- und Polyketone verwenden, bei denen die Ketongruppe, bezw. Ketongruppen mit einem aus mehr als zwei Benzolkernen bestehenden Kohlenwasserstoffrest oder mit mehreren solchen Kohlenwasserstoffresten verbunden sind. Als Beispiel ist die Umwandlung von *Dibenzoylpyren* (III.) in *Pyranthron* (IV.).



angeführt (orange gelbe Nadelchen). Das Dibenzoylpyren kann z. B. erhalten werden durch Einw. von Benzoylchlorid auf Pyren bei Ggw. von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid. Das hierbei entstandene Gemisch kann durch Auskochen mit Methylalkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes mit Eg. in *Tribenzoylpyren* (F. 235—237°) und in *Dibenzoylpyren* (F. 155—157°) getrennt werden, von denen ersteres in Eg. schwerer l. ist als letzteres.

*Tri- $\alpha$ -naphthoylpyren* vom F. 218—219° (aus *Pyren* und  $\alpha$ -Naphthoylchlorid durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff) gibt mit Aluminiumchlorid bei 155° *Naphthopyranthron*, das mit verd. alkal. Hydrosulfit eine blaue Küpe liefert. — *Dibenzoyl-1,1'-dinaphthyl* (aus 1,1'-Dinaphthyl u. Benzoylchlorid) gibt mit Aluminiumchlorid bei 100° *Violanthron* (V.), wobei auch zwischen den Naphthalinresten Kondensation erfolgt. — Aus *Anthrachinonylnaphthylketon* (erhalten durch Kondensation von Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid) erhält man gelbbraunes *Phthaloylbenzanthron*, das mit alkal. Hydrosulfit eine dunkel-schmutziggrüne Küpe gibt, die grün anfärbt und sich zu Gelb oxydiert. — Aus *1-Naphthyl-m-tolylketon* entsteht *Methylbenzanthron*, gelbbraune Nadeln, F. 164—165°.

Kl. 12o. Nr. 239 762 vom 28/11. 1909. [19/10. 1911].

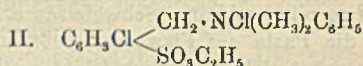
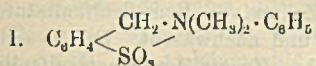
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Anthrachinonderivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß

man *Anthrachinondiazoniumsalze* mit *Thioharnstoffen* umsetzt und zur Vervollständigung der Rk. die zuerst entstehende Diazoniumverb. in W. erwärmt. — Das aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon dargestellte Diazoniumsulfat gibt eine Verb.  $C_{12}H_9O_3SN$ , wahrscheinlich ein *Anthrachinonylkohlensäureamid*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ . Es bildet gelbliche Krystalle und soll als Zwischenprod. dienen. So liefert es z. B. mit Alkalien erwärmt unter Ammoniakabspaltung das entsprechende Mercaptan. Beim trocknen Erhitzen entsteht ein Produkt, welches in Alkalien unl. ist und als ein ringgeschlossenes Thioderivat anzusprechen sein dürfte.

**Kl. 12<sub>a</sub>. Nr. 239763** vom 8/6. 1910. [21/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233328 vom 9/11. 1909; C. 1911. I. 1265.)

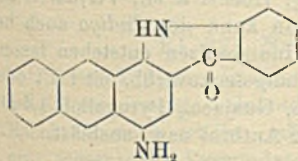
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aromatischer Ammoniumverbindungen*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man statt die Alkarylammoniumverb. mit sulfurierenden Mitteln zu behandeln, hier die Sulfosäuren solcher Halogenalkaryle, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten oder deren Derivate auf tertiäre Aminoverbb. einwirken läßt. — *Benzylchlorid-p-sulfosäure* (erhältlich durch Verseifen des Benzylchlorid-p-sulfochlorids mit verd. A.; zerfließliche Krystalle, ll. in W. und beim Stehen, sowie insbesondere beim Kochen der Lsg. unter Salzsäurebildung zers.; das Natriumsalz der S. ist farblos und in W. zl.) gibt mit Dimethylanilin die Verb. I., ein weißes Pulver, in W. ll., in A. u. Ä. unl.



— Aus *2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfosäureäthylester* (erhältlich durch Umsetzen des 2-Chlor-1-benzylchlorid-4-sulfochlorids mit der molekularen Menge Natriumäthylat in absoluter alkoh. Lsg.; fast farbloses in W. unl., im Vakuum destillierbares Öl) und Dimethylanilin entsteht Verb. II., farblose, hygroskopische Krystalle, in W. und A. ll.

**Kl. 22<sub>b</sub>. Nr. 239543** vom 2/11. 1909. [17/10. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Radikale, wie Alkyle, Aryle, Acyle oder Anthrachinonreste in *4-Amino-1,2-anthraquinonacridon* (s. nebenst. Formel) (erhältlich aus 4-Amino-1-anthrachinonylanthranilsäure, z. B. durch Einw. von Chlorsulfosäure) einführt. Die Farbe der Kondensationsprodd., ihrer Lsg. in konz. Schwefelsäure und ihrer alkal. Hydrosulfitküpe, sowie die Ausfärbung auf Baumwolle ist für den Farbstoff aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon schwarz, olivgrün, rotbraun, bezw. grau bis schwarz, aus  $\beta$ -Chloranthrachinon dunkelgrün, olivgrün, rotbraun, bezw. graugrün, aus Benzoylchlorid blau, rotbraun, violett, bezw. rostichig blau, aus Brombenzol dunkelgrün, braun, violett, bezw. grün, aus p-Dibrombenzol dunkelgrün, graubraun, violett, bezw. grün, aus  $\alpha$ -Chlornaphthalin blau, graubraun, rotbraun, bezw. blaugrau und aus  $\beta$ -Chlornaphthalin dunkelgrün, braun, violett, bezw. gelbstichig grün.



**Kl. 22<sub>e</sub>. Nr. 239336** vom 28/9. 1909. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; C. 1911. II. 651.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form*. In ähnlicher Weise wie

die aromatischen Sulfosäuren wirken auch aromatische Carbonsäuren, beispielsweise solche vom Typus der Aryloxyessigsäuren, Phthalsäure, Phthalaminsäuren, der aromatischen Oxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren. Die Prodd. besitzen eine in hohem Maße feine Verteilung und sind, besonders in der Gärungsküpe, leicht reduzierbar.

**Kl. 22e. Nr. 239337** vom 7/12. 1909. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; s. vorst. Ref.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form**, darin bestehend, daß man anstatt den Indigofarbstoff bei Ggw. von aromatischen Sulfo- oder Carbonsäuren aus den Leukosalzen durch Oxydation zu erzeugen, ihn aus den mineralischen Salzen bei Ggw. von aromatischen Sulfo- oder Carbonsäuren frei macht. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Indigosulfat*.

**Kl. 22e. Nr. 239338** vom 28/4. 1910. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; s. vorst. Ref.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung leicht verküppbarer Farbstoffe**. Das Verf. des Pat. 239337 (s. vorst. Ref.) läßt sich auch auf *Thioindigo* und andere indigoide Farbstoffe anwenden. So erhält man einen äußerst leicht verküppbaren Farbstoff, wenn man *Dichlordimethylthioindigo* mit hochkonz. Schwefelsäure, unter Zusatz von Benzylsulfanilsäure, verührt, die Paste auf Eiswasser gießt, absaugt und nachwäscht. Der so erhaltene Teig verküppelt sich wesentlich leichter als der ohne Zusatz des benzylsulfanilsäuren Salzes gel. Farbstoff. Auch die Farbstoffe der Indirubin-, Thioindigo-Scharlach- oder -Violettreihe, welche aus Isatin-, bezw. Isatinaniliden oder deren Substitutionsprodd. einerseits und Körpern der Indoxyl- oder Oxythionaphthenreihe andererseits hergestellt sind, zeigen dieselbe Eigenschaft; ebenso auch die indigoide Farbstoffe aus Isatinchlorid, bezw. Dibromisatinchlorid einerseits und Naphtholen, Anthrolen, bezw. deren Substitutionsprodd. andererseits.

**Kl. 22e. Nr. 239339** vom 4/9. 1910. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; s. vorst. Ref.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Indigo in fein verteilter Form**. Man kann den *Indigo* auch bei Ggw. von Phenolen aus Indigoleukoverbb. oder aus Indigosalzen entstehen lassen. So wird fein verteilter Indigo erhalten, wenn man Indigoleukoverbb. mit Luft oder Indigosalze mit W. bei Ggw. von Phenol, Resorcin, Guajacol, Pyrogallol, 1,4-Dioxynaphthalinmonobenzyläther,  $\beta$ -Oxyanthrachinon,  $\alpha$ -Anthrol usw. ausbläst.

**Kl. 22e. Nr. 239672** vom 10/11. 1909. [17/10. 1911].

**Erich Kunz, Konstanz (Baden), Verfahren zum Halogenieren von Indigo**. Die sauren, halogenwasserstoffsäuren Salze der sekundären, tertiären und quaternären Ammoniumbasen schm. in wasserfreiem Zustande unzersetzt und leiten den elektrischen Strom; es entspricht die spezifische Leitfähigkeit des normalen *Pyridinhydrochlorids* wenige Grade oberhalb seines F. etwa jener einer normalen Chlorkaliumlsg. bei gewöhnlicher Temp. und jene des Bishydrochlorids in der Nähe seines F.  $\frac{2}{3}$  davon. Bei der Elektrolyse dieser wasserfreien, geschmolzenen Haloid-salze bei Ggw. von darin gel. oder suspendierten organischen Körpern werden diese glatt halogeniert. In der Patentschrift ist die Bromierung von *Indigo* durch Elektrolyse von geschmolzenem Pyridinbishydrobromid erläutert.

**Kl. 22e. Nr. 239 674** vom 10/3. 1910. [17/10. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Das Reduktionsprod. des  $\alpha$ -Oxyanthrachinons verbindet sich mit  $\alpha$ -substituierten 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthenen, insbesondere mit dessen 2-Arylidoderivaten zu Küpenfarbstoffen. Der Farbton dieser Farbstoffe und ihre Unlöslichkeit in Alkalien lassen darauf schließen, daß indigoide Körper vorliegen, welche durch Vereinigung des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthenrestes mit dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des reduzierten  $\alpha$ -Oxyanthrachinons entstehen unter gleichzeitiger Umlagerung der Hydroxylgruppe zu einer Ketogruppe. — Der aus dem Reduktionsprod. von  $\alpha$ -Oxyanthrachinon und 2-Anilido-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Farbstoff ist nach Entfernung eines alkalilöslichen Nebenprod. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l. und fällt beim Verdünnen mit W. wieder unverändert aus. Alkalische Reduktionsmittel lösen ihn zu einer orangegelben Küpe, welche die Faser nach der Oxydation blau färbt.

**Kl. 22f. Nr. 239 545** vom 29/12. 1909. [17/10. 1911].

**Frank Cook Simson**, Halifax, Canada, *Verfahren zur Herstellung einer infolge der Verhinderung von Oxydationswirkungen dauernd leuchtenden oder strahlenden Masse*. Als Träger der das Leuchten verursachenden Stoffe wird eine die Oxydation verhindernde, unter passenden Bedingungen plastische, an glatten Flächen, wie Glas usw., haftende M., nämlich Paraffinwachs verwendet. Die leuchtende M. kann z. B. aus Calciumsulfid und Bariumsulfid bestehen. Um etwa in der Komposition enthaltenen Sauerstoff aufzunehmen, kann eine geringe Menge Phosphor (1 Teil) hinzugefügt werden; dieser Zusatz wird außerdem die Leuchtkraft noch unterstützen, indem sich Phosphorcalcium bildet.

**Kl. 22g. Nr. 239 773** vom 30/10. 1910. [20/10. 1911].

**Sigmund von Medveczky**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Guß- und Anstrichmassen*. Ein in W. l. Silicat, insbesondere Natrium- oder Kaliumsilicat, wird in konz. Lsg. so lange mit frischem Celloidin zusammen gekocht, bis der letztere Stoff sich in möglichst hohem Grade gelöst, so daß die Fl. ganz dickflüssig wird.

**Kl. 22i. Nr. 239 675** vom 13/8. 1909. [20/10. 1911].

**Ernst Trainer**, Dresden, *Verfahren zur Behandlung der Ablauge von der Sulfitecellulosefabrikation, insbesondere zum Zwecke der Herstellung eines Klebmittels*. Die Klebkraft wird erhöht, während die unangenehmen Eigenschaften der Ablauge eine wesentliche Verminderung erfahren, wenn die rohe oder vorher eingedickte Ablauge der Wrkg. eines elektrischen Stromes ausgesetzt wird, und zwar derart, daß das Endprod. wesentlich anodisch behandelt ist.

**Kl. 26a. Nr. 239 678** vom 4/1. 1911. [19/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235 870 vom 28/9. 1909; C. 1911. II. 247.)

**Karl Burkheiser**, Hamburg, *Verfahren zum Wiederauffrischen der Reinigungsmasse unter gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure*. Der Regenerierungsluft werden indifferente Gase, Dämpfe oder Nebel in geeignetem Verhältnis zugemischt. zum Zwecke, den Sauerstoffgehalt der Luft zu vermindern und dadurch die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu verlangsamen, um ein Totbrennen der Masse infolge zu großer Reaktionswärme zu verhindern.

**Kl. 30 h. Nr. 239558** vom 7/10. 1910. [17/10. 1911].

Ferdinand Ritter von Arlt, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines citronensaures Kupfer als wirksamen Bestandteil enthaltenden Arzneimittels*. Es gelingt, die Löslichkeit des citronensauren Kupfers in W. sehr erheblich zu steigern, ohne Schmerzempfindung bei der Anwendung des Präparates hervorzurufen. Zu diesem Zweck wird dem *citronensauren Kupfer* die erforderliche Menge *borcitronensaures Natrium* hinzugefügt.

**Kl. 30 h. Nr. 239681** vom 12/2. 1911. [17/10. 1911].

Anton Dering, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von kolloidales Quecksilber enthaltenden Ölen*. Das Verf. besteht darin, daß Quecksilbersalze, wie Quecksilberchlorid, mit Ölen, die Triglyceride enthalten, wie Mohnöl, Leinöl u. dgl., zusammen erhitzt werden. Dabei wird ein Teil der Quecksilbersalze völlig reduziert und das gebildete Quecksilber in kolloidaler Form von den Ölen aufgenommen, indem diese die charakteristische Färbung des kolloidalen Quecksilbers annehmen. Zur Reinigung werden die Prodd. in Ä. gel., die Lsgg. mit W. ausgewaschen u. unter Erwärmen vom Ä. befreit, wobei schwarzbraun gefärbte Öle erhalten werden.

**Kl. 39 b. Nr. 239701** vom 19/5. 1910. [17/10. 1911].

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Südowsaue b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß *Milchsäure* die Eigenschaft besitzt, *Formylcellulose* zu lösen. Die warm hergestellten Lsgg. erstarren beim Erkalten zu einer plastischen festen Lsg. Die saure Rk. kann der festen Lsg. event. genommen werden, z. B. durch Dialyse mit W. Zweckmäßig verfährt man so, daß man Kunstseidenabfälle bei gelinder Wärme in Ameisensäure verquellt und löst, dann Milchsäure in passender Menge zugibt, die Ameisensäure im Vakuum im Wasserbade abdestilliert. Der verbleibende zähe, fadenziehende, glasklare Sirup erstarrt beim Erkalten und Stehen an der Luft zu einer klaren, festen, plastischen Lsg.

**Kl. 40 a. Nr. 239702** vom 6/9. 1908. [17/10. 1911].

Olga Niedenführ geb. Chotko, Charlottenburg, *Verfahren und Einrichtung zum gleichzeitigen Abrösten von schwer und leicht abröstenden Erzen unter Verwendung der von den leicht abröstenden Erzen dem schwer abröstenden Erz mitgeteilten Wärme*. Zwecks Verhinderung des Vermischens der Erzarten erfolgt das Abrösten in sich gegenseitig möglichst vollständig bedeckenden, durch Wandungen getrennten Räumen.

**Kl. 40 b. Nr. 239587** vom 10/12. 1907. [16/10. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Ziehbarkeit von Nickel-Wolframlegierungen*. Es werden geringe Mengen Eisen, Kobalt oder Kupfer zugesetzt. Es ist dies besonders von Bedeutung, wenn man das Wolfram zusammen mit den Hilfsmetallen in die Form eines Stäbchens bringt u. dann allmählich erhitzt, bis ein homogener und duktiler Körper entstanden ist, der noch die Form des ursprünglichen Stäbchens beibehalten hat.

**Kl. 40 b. Nr. 239704** vom 5/3. 1910. [16/10. 1911].

W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau a/M., *Harte und elastische Platinlegierungen für die Herstellung wissenschaftlicher und technischer Gebrauchsgegenstände*. Es wurde gefunden, daß *Osmium* die Eigenschaft hat, dem *Platin* größere Härte zu verleihen; ferner stellte sich durch Verss. heraus, daß *Osmiumplatinlegierungen*

(mit 1—20% Osmium) bei gleicher Härte erheblich größere Elastizität besitzen als Iridiumplatinlegierungen, und daß in der Wrkg. 1 Tl. Osmium etwa  $2\frac{1}{2}$  Tln. Iridium äquivalent ist, soweit die Härte der Legierungen in Betracht kommt, während hinsichtlich der Elastizität das Übergewicht des Osmiums noch größer ist.

**Kl. 421. Nr. 239705** vom 7/3. 1909. [20/10. 1911].

**Max Arndt**, Aachen, *Verfahren und Vorrichtung zum Messen von Temperaturen, wobei eine Luft- oder Gasmenge durch einen Flüssigkeitskolben in einen der Meßtemperatur ausgesetzten Pyrometerraum hineingepreßt wird.* Die Wrkg. der Meß-, bzw. Anzeige- oder Registriervorrichtung wird nach Verdrängung der ganzen, zur Messung benutzten Luft-, bzw. Gasmenge aus dem der Außenlufttemp. ausgesetzten Raume in den der Meßtemp. ausgesetzten Meßraum selbsttätig ausgeschaltet.

**Kl. 78b. Nr. 239162** vom 11/1. 1910. [16/10. 1911].

**Stahl & Nölke**, Akt.-Ges. für Zündwarenfabrikation, Kassel, *Verfahren zur Herstellung nichtgiftiger Zündmassen. Phosphoresquisulfid,  $P_4S_3$ , wird mit Schwefel gemischt und dann mit einem Lösungsmittel behandelt oder zusammengesmolzen. Behandelt man das Gemisch von  $P_4S_3$  u. der entsprechenden Menge Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man aus der Lsg. die Verb.  $P_4S_{10}$  in tafelförmigen Kristallen, F.  $52^\circ$ . Wird  $P_4S_{10}$  im Kugelröhrchen erhitzt, so tritt bei  $128-130^\circ$  ein Aufschäumen u. gleichzeitiges Festwerden ein, wobei sich das  $P_4S_{10}$  in  $2P_2S_5$  zerlegt. Es ist dann unl. in Schwefelkohlenstoff geworden u. schäumt mit Natronlauge unter Schwefelwasserstoffentw. stark auf.  $P_2S_3$  u.  $P_2S_5$  bestehen aus Nadeln von hohem F.  $P_2S_3$  schm. bei  $279^\circ$ . Mit Natronlauge entwickelt sich Schwefelwasserstoff,  $P_4S_{10}$  gibt mit verd. Salpetersäure und Brom innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stde. beim Kochen eine klare Lsg. von  $H_3PO_4$  und  $H_2SO_4$ .*

## Bibliographie.

- Aberhalden, E.**, Bedeutung der Verdauung für den Zellstoffwechsel im Lichte neuer Forschungen auf dem Gebiete der physiologischen Chemie. Wien 1911. gr. 8. 39 SS. Mark 1.
- L'Année Sucrière.** Revue générale annuelle des procédés de la fabrication du Sucre en France et à l'étranger. Par R. TEYSSIER. Année I: 1909—10. Paris 1911. 8. 320 pg. av. 30 figures. Mark 10,50.
- Beltzer, F. J. G.**, La Chimie industrielle moderne. Volume II: Métaux; Chimie organique. Paris 1911. gr. in 8. XLII et 802 pg. av. figures. Mark 17.  
L'ouvrage complet, 2 volumes, 1909—11. 720 et 844 pg. av. fig. Mark 34.
- Bloch, E.**, Zur Methode des chemischen Unterrichts. Prosnitz 1909. 8. 40 SS. Mark 1,50.
- Bloch, L.**, Recherches sur les Actions chimiques et l'ionisation par barbotage, Paris 1910. gr. in-8. 227 pg. av. figures.
- Brähmer, F.**, Chemie der Gase. Allgemeine Darstellung der Eigenschaften und Herstellungsarten der für die Luftschiffahrt wichtigen Gase. 2 Teile. Frankfurt a. M. 1911. 8. mit Figuren. Mark 6.
- Catalogue, International, of Scientific Literature**, edited by the Royal Society of London. Chemistry. 8. annual issue (1908). London 1911. 8. 1067 pg. Mark 37,50.
- Desch, C. H.**, Chemistry and Testing of Cement. London 1911. 8. 280 SS. cloth. Mark 10,80.

- Eisenhüttenwesen**, Band XI der „Illustrierten Technischen Wörterbücher in sechs Sprachen“. München u. Berlin 1911. 8. XII u. 785 SS. Mit über 1600 Abbildungen und Formeln. geb. Mark 10.
- Emich, F.**, Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden 1911. gr. 8. XIII u. 212 SS. mit 30 Figuren. Mark 6,65.
- Höber, R.**, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 3., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1911. gr. 8. XV u. 671 SS. mit 56 Figuren. Leinenband. Mark 19,25.
- Klein, G.**, Handbuch für den Deutschen Braunkohlenbergbau. Unter Mitwirkung von F. BEYSCHLAG, K. KEILHACK, H. POTONIE u. a. 2., neubearbeitete Auflage. (10 Lieferungen.) Halle 1911. gr. 8. mit 1 geologischen Karte, etwa 15 Tafeln und 300 Figuren. — Liefg. 1 Jede Liefg. Mark 2.
- Klonowski, S.**, Über die Manganatschmelze und die Überführung von Kaliummanganat auf elektrolytischem Wege. Karlsruhe 1910. 8. 128 SS.
- König, J. K.**, Warenlexikon für den Verkehr mit Drogen und Chemikalien mit Lateinischen, Deutschen, Englischen, Französischen, Holländischen u. Dänischen Bezeichnungen. 12. Auflage, neu bearbeitet von G. u. H. Frerichs. Braunschweig 1911. gr. 8. 637 SS. Leinenband. Mark 9.
- Korn, R.**, Untersuchungen über die technisch-mikroskopische Unterscheidung einiger Fasern, insbesondere der Hanf- und Leinenfaser. Dresden 1910. 8. 46 SS. mit 1 Tafel und 12 Figuren. Mark 2,50.
- Kremann, R.**, Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse u. Fabrikationsmethoden. Halle 1911. (Aus „Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden.“) gr. 8. X u. 208 SS. mit 35 Figuren. Mark 9,50.
- Linsbauer, L. und K.**, Vorschule der Pflanzenphysiologie. 2., ungearbeitete Auflage. Wien 1911. gr. 8. XV und 255 SS. mit 99 Figuren. Mark 4.
- Mannheim, E.**, Pharmazeutische Chemie. Teil I: Anorganische Chemie. Leipzig 1911. 8. 148 SS. Leinenband. Mark 0,80.
- Marinelli, A.**, Un libretto di Alchimia inciso su lamine di piombo nel secolo XIV. Con introduzione e note. Città di Castello 1911. 12. 64 pg. c. 13 facsimili. Mark 1.
- Die **Methoden** der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. ARNDT, BUCHERER, R. STÖRMER u. a., herausgegeben von T. Weyl. (2 Bände in 15 Lieferungen.) Liefg. 14 (Bd. II. Liefg. 11). Leipzig 1911. gr. 8. SS. 1133—1318 mit 2 Figuren. Mark 5,40.  
Inhalt: **Houben, J.**, Nitrogruppe. Aminogruppe.  
Band I (Allgemeiner Teil) (Liefg. 1—3). 1909. 374 SS. mit 257 Fig. Mark 10.  
— Bd. II. Liefg. 1—10 (Liefg. 4—13). 1909—1910. 1132 SS. mit Figuren. Mark 30,40.
- Neumann, J.**, Kritische Studien über die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes. Dresden 1910. 8. 80 SS. mit 3 Figuren. Mark 2,50.
- Redgrove, H. S.**, Alchemy ancient and modern. London 1910. 8. 152 pg. cloth. Mark 4,80.
- Reichle, C.**, Behandlung u. Reinigung der Abwässer. Dresden 1910. 8. 107 SS. mit 50 Figuren. Mark 3.
- Reichenbach, R.**, Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat. München 1910. 8. 109 SS.
- Wichelhaus, H.**, Sulfurieren, Alkalischesmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. (Aus F. FISCHERS Chem. Technologie in Einzeldarstellungen.) Leipzig 1911. gr. 8. VII und 130 SS. mit 1 Tafel und 32 Figuren. Leinenband. Mark 7,50.