

## Apparate.

Dan Radulescu, *Ein handliches Manometer*. Das Barometerrohr ist oben glockenförmig erweitert und wird durch einen dünnen, eingeschlifenen Glasstab verschlossen. Das Standbrett besteht aus Spiegelglas oder Holz u. ist in üblicher Weise gradiert. Um den App. zu füllen, demontiert man das Barometerrohr, entfernt den Stopfen, gießt trocknes, warmes Hg in das Rohr, schließt das eine Ende des an dem Barometerrohr befindlichen T-Rohres u. bläst mittels einer Kautschukbirne durch das andere Ende, bis sich das Hg entsprechend gesenkt hat; dann verschließt man das Rohr mit dem Glasstopfen, und der App. ist fertig zum Gebrauch. Durch das in der glockenförmigen Erweiterung angesammelte Hg wird der Verschuß durch den Glasstopfen vollkommen dicht. Die Genauigkeit der Angaben für Niveaudifferenzen von 10—20 mm beträgt ca. 1—2 mm, wird aber bei guter Beschaffenheit des Schliffes größer. Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 288—89.)

BUSCH.

Franz Michel, *Verstellbares elektrisches Signalthermometer*. Der App. ist ähnlich dem BECKMANNschen Thermometer konstruiert; er kann auf beliebige Temp. eingestellt werden, und gibt die Erreichung der jeweils gewünschten Temp. durch Auslösen eines Signales an. Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben und ist von Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW 6, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 35. 1111. 5/10. Luxemburg.)

RÜHLE.

Ludwig von Kreybig, *Pyknometer für Dichtebestimmungen*. Der im Original abgebildete App. dient hauptsächlich zur Best. der D. von zähflüssigen Fetten u. Ölen. Der Hals des Pyknometers wird durch einen doppelt durchbohrten Hahn abgeschlossen, wodurch nach dem Abschließen eine leichte Reinigung ermöglicht wird. (Chem.-Ztg. 35. 1120. 7/10.)

ALEFELD.

B. v. Mises, *Über den Englerschen Flüssigkeitsmesser*. SCARPA (Gazz. chim. ital. 40. II. 261; C. 1911. I. 774) hat den mit dem App. von ENGLER bestimmten Viscositätskonstanten die theoretische Bedeutung abgesprochen. Vf. untersucht vom Standpunkt der reinen Hydrodynamik aus die Beziehung zwischen der ENGLERschen Konstante  $E$  u. der wahren Viscositätskonstante  $Z$  u. findet die Näherungsformeln:

$$E = 11,58 Z + \frac{0,077}{Z} \quad (Z > 1,0) \quad \text{I.}$$

und:

$$E = 0,940 + 5,79 Z + 17,8 Z^2 \quad (Z < 0,1) \quad \text{II.}$$

Wegen eintretender Turbulenz wird der App. unbrauchbar für Fil., deren Zähigkeit geringer ist als die des W. von 20°. Für größere  $Z$  (für *Schmieröle*, für die der App. eigentlich bestimmt ist) herrscht nach I. annähernd Proportionalität



zwischen *E* und *Z*, die nur verwischt wird, weil man *Wasser*, das wesentlich geringere Zähigkeit besitzt, gewöhnlich als Normalsubstanz benutzt. Es empfiehlt sich daher, statt des *W.* eine *Fl.* von wesentlich höherem, bekanntem Zähigkeitsgrade als Vergleichssubstanz zu wählen. (Physikal. Ztschr. 12. S12—14. 1/10. [16/6.] Straßburg i/E.) BYK.

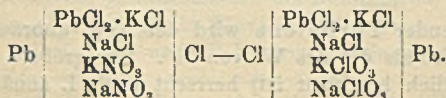
**Krieger**, *Apparatur für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Vf. gibt an Hand einiger Abbildungen einige Vorrichtungen an, die  $\text{NH}_3$ -Verluste beim Neutralisieren der sauren *Fl.* u. weitere Fehlerquellen bei der *Dest.* vermeiden lassen. Das sicherste Mittel hiergegen ist Verwendung großer Aufschließkolben von 500 cem Inhalt. (Chem.-Ztg. 35. 1063. 28/9.) RÜHLE.

**Romuald Nowicki**, *Kohlenoxyddetektor*. Der im Original abgebildete App., der sicher und schnell die geringsten Mengen  $\text{CO}$  in der Luft anzeigt, besteht aus einem Glasgefäß, das durch Metallteile verstärkt und mit einem Hahn zur Einführung der zu untersuchenden Luft versehen ist. Die Füllung erfolgt durch Anschluß eines Kautschukballons an den Hahn, den man so lange betätigt, bis die Luft beim zweiten geöffneten Hahn ausströmt. Die zu untersuchende Luft wirkt auf einen mit Palladiumchlorür befeuchteten Papierstreifen, der sich durch das  $\text{CO}$  braun oder schwarz färbt, wobei die Zeit bis zur völligen Schwarzfärbung für den jeweiligen Prozentgehalt der Luft an  $\text{CO}$  verschieden ist. Der App., der von der Firma **CARL GLATZEL**, Mährisch-Ostrau, geliefert wird, eignet sich zur Erkennung von  $\text{CO}$  in ausströmendem Leuchtgas aus Rohrleitungen, Gas- und Kohleöfen in Wohnräumen, Schulen etc. (Chem.-Ztg. 35. 1120. 7/10.; Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 236—37. 1/10. Mähr.-Ostrau.) ALEFELD.

**D. A. Wennmann**, *Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl*. (Vgl. S. 414 und 1090.) Es wird ein Schwefelbestimmungsapparat beschrieben, bei welchem durch einmalige Füllung des Kühlers mit *W.* die Gase unter vollständiger Kondensation der Salzsäuredämpfe absorbiert werden. — Des weiteren wird ein billiger Kohlenstoffbestimmungsapparat einfacher Konstruktion angegeben. Beide Apparate sind skizziert, ihre Anwendungsweise wird geschildert. Sie sind von **STRÖHLEIN & Co.** in Düsseldorf zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1861—62. 29/9. [26/8.]) BLOCH.

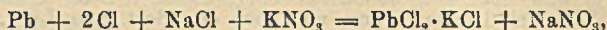
## Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. N. Brönsted**, *Die Affinität krystallinischer Umwandlungen*. Der Vortragende beschreibt eine sehr einfache Methode zur elektromotorischen Best. der Affinität von solchen krystallinischen Umwandlungen, deren Komponenten selbst nicht am stromliefernden Vorgang Teil nehmen. Das Prinzip des Verf. besteht darin, mit den Reaktionsteilnehmern irgend einen elektromotorisch wirksamen Stoff ins Gleichgewicht zu setzen, dessen Potentialänderung gemessen wird. So kann z. B. die *Affinität der Reaktion*:  $\text{KNO}_3 + \text{NaClO}_3 = \text{KClO}_3 + \text{NaNO}_3$  durch die folgende Kombination gemessen werden:

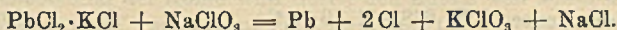




Im ersten Element tritt bei Stromlieferung die Rk. ein:



im zweiten Element dagegen:



Die Summe beider gibt die Umsetzung, deren Affinität gesucht wird. Versuche im Lab. des Vf. haben die Anwendbarkeit der Methode erwiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 841—43. 1/10. [27/5.\*] Votr. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft Kiel-Kopenhagen.) SACKUR.

**K. Beck**, *Über die Ermittlung von Gleichgewichten durch Löslichkeitsbeeinflussungen schwerlöslicher Salze.* a) *Das Gleichgewicht von Schwefelsäure*; b) *Das Gleichgewicht von Chromat und Bichromat in wässriger Lösung.* Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits früher referiert worden (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 34. 446; C. 1910. II. 1280). Nachzutragen ist, daß sich durch geeignete Annahmen plausible Werte für die *Dissoziationskonstanten des Bleichlorids und Bleinitrats* finden ließen. Ferner ergab sich, daß wss. Lsgg. von Chromsäure bis zu mäßigen Konzentrationen vorwiegend  $\text{H}^+$  und  $\text{HCrO}_4^-$ -Ionen enthalten. Verd.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Lsgg. reagieren alkalisch, weil das  $\text{NaCrO}_4^-$ -Ion hydrolysiert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 843—47. 1/10. [27/5.\*] Votr. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft Kiel-Westend-Berlin.) SACKUR.

**Hermann Wolff**, *Über Volumeneffekte bei Lösungsvorgängen.* Bei der gewöhnlichen Berechnung der Lösungsaffinität vernachlässigt man die bei der Lösung oder Vermischung eintretende Volumenänderung. Der Vf. läßt diese Vernachlässigung fallen und stellt genaue Formeln auf für die bei der Vermischung von z. B. W. u. A. in maximo gewinnbarer Arbeit. Eine experimentelle Prüfung der erhaltenen Gleichung ist vorläufig noch in keinem einzigen Falle möglich, da die DD. und Partialspannungen von Flüssigkeitsgemischen bei gleicher Temperatur nicht genau genug bekannt sind. (Ann. der Physik [4] 36. 177—82. 3/10. [13/7.] Davos.) SACKUR.

**E. Feytis**, *Magnetische Studie über die Rolle des Wassers in der Konstitution einiger fester Hydrate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 708; C. 1911. I. 1275.) Vf. studierte die Frage, ob das Gesetz der Additivität bei den festen Hydraten anwendbar ist oder nicht. Zu diesem Zwecke bestimmte Vf. den spezifischen Magnetisierungskoeffizienten bei verschiedenen Hydraten der Sulfate des Cu, Ni, Co, Sa und Ga. Gemessen wurde einerseits der spezifische Magnetisierungskoeffizient  $K$  des eine bestimmte Anzahl Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes und der Koeffizient  $K_0$  des wasserfreien Salzes und aus dem Wert  $K$  nach dem Gesetz der Additivität der Koeffizient  $K_c$  des wasserfreien Salzes berechnet. Bei gewissen Salzen, so bei den Sulfaten des Co, Sa und Ga, war  $K$  und  $K_0$  identisch, das Gesetz der Additivität also anwendbar, bei anderen dagegen verschieden. Der letztere Fall trat am auffälligsten beim *Kupfersulfat* auf. So lieferte das Hydrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  den Wert  $K \times 10^{-6} = +5,9$ , das bei  $250^\circ$  entwässerte Sulfat den Wert  $K_c \times 10^{-6} = +8,6$ , während sich der Wert  $K_c \times 10^{-6}$  zu  $+9,6$  berechnete. Andererseits ergab das durch Entwässern des Hydrats  $+5\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  gewonnene Monohydrat für  $K_0 \times 10^{-6} = +8,6$  und  $K_c \times 10^{-6}$  den identischen Wert  $+8,6$ . Hieraus folgt, daß die bei  $100^\circ$  entweichenden 4 Mol. Krystallwasser sich in magnetischer Beziehung wie ein einfaches Anlagerungsprod. an das Salzmolekül verhalten, während das bei  $250^\circ$  freiwerdende fünfte Mol. W. in magnetischer Beziehung maskiert, also Konstitutionswasser ist. Die unter Be-



nutzung des Gesetzes der Additivität gefundenen Werte für magnetische Koeffizienten wasserfreier Salze sind also, wenn man bei der Best. von Lsgg. ausging, mit einigem Vorbehalt aufzustellen. — Beim Nickelsulfat ist das letzte Krystallwassermolekül gleichfalls, aber weniger vollständig maskiert wie beim Kupfersulfat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 668—71. [9/10.\*]) DÜSTERBEHN.

**The Svedberg und Katsuji Inouye**, *Zur Kenntnis der Struktur ultramikroskopischer Teilchen*. (Vgl. Svenska Vetensk. Akad. Arkiv f. Kemi 1911: Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen III.; ferner S. 822.) Zur Erforschung der Form u. Struktur ultramkr. Teilchen können Messungen der BROWNSchen Bewegung dienen. Nach Beobachtungen an *Goldhydrosolen* (Einzelheiten s. im Original) weichen die ultramkr. als Teilchen aufgefaßten Gebilde im allgemeinen erheblich von der sphärischen Gestalt ab; vielleicht sind sie aus noch kleineren Einheiten aufgebaut. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 49—53. Aug. [26/5.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

**A. Lottermoser**, *Adsorption in Hydrosolen*. (XVIII. Hauptvers. d. Deutschen BUNSEN-Gesellsch. f. angew. physik. Chem., 25.—28. Mai in Kiel. (Vgl. Vf., VAN BEMMELEN-Festschrift 152; C. 1911. I. 1111.) Faßt man die Hydrosole als heterogene Gebilde auf, so muß für diese das Adsorptionsgesetz:  $x/m = \beta \cdot c^{1/p}$  ebenfalls gültig sein. Zur Prüfung stellte Vf. in Gemeinschaft mit MAFFIA eine Reihe von *Eisenhydroxydsolen* her, die er, mit Chlorion (HCl, resp.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) versetzt, analysierte und durch Kolloidum filtrierte. Aus dem Cl-Gehalt des Filtrats ergab sich die von den Kolloidteilchen adsorbierte Cl-Menge. Ferner wurden mit HCl versetzte Eisenhydrosole in Dialysierbecher von SCHLEICHER & SCHÜLL gebracht, diese 14 Tage in W. stehen gelassen, darauf der Dialysatorinhalt analysiert u. der Cl-Gehalt der Außenflüssigkeit bestimmt. In beiden Fällen ergab sich die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes für das Eisenhydroxydsol. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 806—9. 15/9. [27/5.\*] Dresden.) GROSCHUFF.

**L. Vanzetti**, *Diffusionserscheinungen bei Elektrolyten. (Trennung der Säure von den Basen bei Salzen.)* (Vgl. BRUNI u. VANZETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 705; C. 1907. I. 604; VANZETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 555. 696; 18. II. 229; C. 1908. I. 437. 587; 1909. II. 2116.) Vf. untersuchte konz. Salzlsgg. ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) mit destilliertem, gekochtem W., dem ein empfindlicher Indicator zugesetzt war, u. fand, daß bei der Diffusion des Salzes eine partielle Trennung der S. (diese diffundiert schneller) von der Base stattfindet. Bei Zinkchlorid traten ringförmige Schichtungen auf, die wahrscheinlich aus Oxychloriden bestehen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 54—58. Aug. [30/5.] Mailand.) GROSCHUFF.

**P. Bechterew**, *Untersuchung einiger galvanischer Elemente mit Kohleanoden*. Der Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht über die Entw. des sogenannten *Brennstoffelements C*, geschmolzenes NaOH, Fe, das von HABER und BRUNER als Gaskette erkannt wurde (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 697; C. 1904. II. 1091). Zu seinen eigenen Verss. benutzt er Elektroden aus Bogenlampenkohle u. Eisentiegel, die durch Erhitzen passiviert werden, ferner auch andere in geschmolzenem NaOH unangreifbare Metalle. Als Elektrolyt dient NaOH event. mit verschiedenen Zusätzen oder ein Gemisch von geschmolzenen Carbonaten. Bei den verschiedenen Versuchsreihen wird gemessen: 1. Die Einzelspannungen der Elektroden gegen eine Calomelektrode, die durch festes NaOH mit dem Elektrolyten leitend verbunden wird; 2. die Polarisierung einer Elektrode bei Stromdurchgang gegen eine stromlose



gleiche, ebenfalls in den Elektrolyten tauchende Elektrode und 3. die Klemmspannung des Elements.

Aus den zahlreichen Versuchsreihen lassen sich folgende Resultate erkennen: Das Elektrodenpotential der Kohle wird durch den Zusatz von Nitrat zur Schmelze nach der positiven Seite verschoben, und zwar um 0,3 Volt bei 6%  $\text{NaNO}_3$  und 400°. Das Potential im Carbonatgemisch unterscheidet sich, wie es die NERNSTsche Formel für wss. Lsgg. verlangt, um etwa 0,8 Volt von dem Potential in NaOH. Dies ist um so bemerkenswerter, als die Versuchstemp. über der kritischen Temp. des W. liegt. Passive Metalle (Fe, Ni, Co) sowie Edelmetalle (Ag, Cu, Au), Konstantan u.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besitzen gegen NaOH in einem großen Temperaturintervall genau das gleiche Elektrodenpotential, das somit zweifellos als ein Gaspotential (Sauerstoff) nachgewiesen ist. Aktives Eisen hat ein um ca. 1 Volt unedleres Potential als passives Fe. Die Kohleanoden sind stark polarisierbar, doch kann die Polarisierbarkeit durch geeignete Zusatz vermindert werden, z. B. durch  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , ferner auch durch Selen und Tellur. Kohleelektroden verschiedener Herkunft nehmen in selenhaltiger NaOH sehr rasch das gleiche Potential an. Wahrscheinlich wird durch B. von Natriumselenid die Entw. von Wasserstoff erleichtert. Bei der Unters. der Kathodenpolarisation zeigte sich, daß Ag und Pt weniger polarisierbar sind als die passiven unedlen Metalle,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wirkt depolarisierend.

Die EMK. des Brennstoffelements nimmt mit wachsender Temp. bis zu einem Maximalwert von 0,9 Volt zu; dann fällt sie stark ab, sobald nämlich der Elektrolyt zu sieden beginnt. Um also die Verwendung höherer Temp. zu ermöglichen wurde das NaOH durch andere Elektrolyte ersetzt, z. B. durch Borsäure, ferner durch feste Gemische von Calcium- u. Magnesiumoxyd. Alle diese Verss. führten übereinstimmend zu dem Schluß, daß die galvanischen Elemente mit oxydierbarer Kohlelektrode Konzentrationsketten in bezug auf den Sauerstoff sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 851—77. 1/10. [4/7.] St. Petersburg. Lab. f. Physik. Chem. des Polytechn. Inst.)

SACKUR.

G. Szivessy, *Über den Voltaeffekt bei Krystallen*. Nach den Versuchen von DE HANSEN (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [3] 24. 670) scheint die EMK., die eine Krystallfläche gegen einen Elektrolyten annimmt, von der krystallographischen Wertigkeit der Fläche abzuhängen. Vf. nimmt die Bearbeitung dieser Frage auf, und zwar an Krystallen von *Hämatit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Auf jede der Flächen eines gut ausgebildeten Krystalls wurden Glasröhrchen gekittet, die eine schwach angesäuerte Lsg. von Zinksulfat und eine Zinkelektrode aufnahmen. Die EMK. dieser Kette wurde mit dem Quadrantelektrometer gemessen. Es ergab sich kein Einfluß der Flächenorientierung; Flächen senkrecht wie parallel zur krystallographischen Hauptachse gaben im Mittel eine EMK. von 1,333 Volt. Etwa vorhandene Unterschiede sind sicher kleiner als 0,5%. (Ann. d. Physik [4] 36. 183—86. 3/10. [5/8.] Stuttgart. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

Harry Medforth Dawson und May Sybil Leslie, *Ionisation in nichtwässerigen Lösungsmitteln*. Teil I. Die Beobachtung, daß *Polyjodide* in Nitrobenzol eine große Leitfähigkeit (DAWSON, JACKSON, Journ. Chem. Soc. London 93. 2063; C. 1909. I. 626) besitzen, gab Veranlassung, die *Leitfähigkeit* anderer, *nichtwässriger Kf-Lsgg.* in Ggw. steigender Mengen Jod zu untersuchen, wobei Methylalkohol, A., Methyl- und Athylacetat, Benzotrinitril, Nitromethan, Nitrobenzol und Eg. als Lösungsmittel verwendet wurden; einige Messungen wurden auch mit *Tetraäthyl-* u. *Tetrapropylammoniumjodid* ausgeführt. Im Gegensatz zu wss. Lsgg., deren Leitfähigkeit bei Zusatz von Jod wegen der abnehmenden Beweglichkeit der Anionen stetig abnimmt, wächst bei fast allen nichtwss. Lsgg. die Leitfähigkeit beim Übergang vom Jodid



zum Trijodid; hieran schließt sich in alkoh. Lsgg. wieder eine Abnahme der Leitfähigkeit, während in anderen Lösungsmitteln, z. B. in Methyl- u. Äthylacetat, die höheren Polyjodide noch sehr viel besser als das Trijodid leiten. Nachdem dann noch gezeigt werden konnte, daß, wie in Nitrobenzol, so auch in Essigester, und demnach wohl auch in den anderen nichtwss. Lsgg., sehr beständige Trijodide u. chemisch nur wenig dissoziierte Penta- und Heptajodide existieren, muß der Unterschied in den Leitfähigkeiten auf verschiedene Dissoziationsgrade zurückgeführt werden. Die Monojodide erscheinen dann gegenüber den Polyjodiden in nichtwss. Lsgg. als sehr schwache Elektrolyte, was ihrer Verwendung als *Normalelektrolyte* (WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 54. 129; C. 1906. I. 536) im Wege stehen dürfte. Aus den Verss. folgt aber weiter, daß die *Natur des Lösungsmittels* allein zur Erklärung der Erscheinungen der *elektrolytischen Dissoziation* nicht ausreicht; sie bilden vielmehr einen Beitrag zu dem von TURNER (S. 252) nachgewiesenen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und *Molekularassoziation*. Als Beispiele seien die relativen Leitfähigkeiten von:

0,05 molaren Lsgg. in A.					u. 0,01 molaren Lsgg. in feuchtem Essigester				
KJ	KJ <sub>3</sub>	KJ <sub>5</sub>	KJ <sub>7</sub>	KJ <sub>9</sub>	KJ	KJ <sub>3</sub>	KJ <sub>5</sub>	KJ <sub>7</sub>	KJ <sub>9</sub>
1	1,48	1,43	1,42	1,36	1	23,7	36,0	42,1	44,7

für 18° angeführt, wobei die molekularen Leitfähigkeiten der KJ-Lsgg.: 22,2, bezw. 0,38, gleich 1 gesetzt wurden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1601—9. Sept. Leeds. Univ. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

**A. Heurung**, *Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte des Chlors und Jods*. Die Unters. befaßt sich mit der magnetischen Drehung der Polarisationsebene, die beim Durchtritt parallelen Lichtes durch Chlor und Joddampf eintritt. Diese Elemente bieten besonderes Interesse, weil sie im Gegensatz zu den bisher untersuchten magneto-optischen Stoffen ein Banden- und kein Linienspektrum besitzen. Es sollte im besonderen festgestellt werden, welche Abhängigkeit zwischen Wellenlänge und der magnetischen Drehung besteht, und ob in der Nähe der Absorptionsbanden eine Anomalie auftritt. Die ausführlichen Verss., die im Referat nicht wiedergegeben werden können, zeigen, daß die Lage der Absorptionsbanden keine merkliche Vergrößerung der magnetischen Drehung hervorruft. (Ann. der Physik [4] 36. 153—76. 3/10. [21/7.] Würzburg.)

SACKUR.

**H. Baerwald**, *Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Stark zu meiner Mitteilung über die Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen*. (Vgl. S. 744.) Die Argumente STARKS werden als nicht stichhaltig zurückgewiesen. (Ann. d. Physik [4] 36. 203—6. 3/10. [22/7.] Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

**F. Paschen**, *Kritisches zur genauen Wellenlängenmessung ultraroter Spektrallinien*. BISKE hat kürzlich die Krümmung untersucht, die von einem Plangitter erzeugte Spektrallinien erleiden können (Ann. d. Physik [4] 34. 971), und ist zu dem Schluß gelangt, daß bolometrische Messungen im Ultrarot mit einem Fehler behaftet sind. Der Vf. zeigt theoretisch und experimentell, daß dieser Fehler bei seinen eigenen früheren Verss. außerordentlich gering ist. Neubest. einer He- und Hg-Linie führen zu dem Resultat, daß die früheren Messungen nur um einige Zehntel einer Angströmeinheit unsicher sein können. (Ann. d. Physik [4] 36. 191 bis 217. 3/10. [3/8].)

SACKUR.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von S. 257.) IX. Veränderungen in der Quellbarkeit der Gelatine durch photographische Vorgänge. Vf.



diskutiert die Angaben in der Literatur auf Grund eigener Verss. Die Neigung zur Reliefbildung läßt sich weder auf die durch die Schwärzung zu erkennende photochemische Zers., noch auf die „Gerbung“ der Gelatine durch abgespaltenes Halogen zurückführen. Vielleicht verursacht die Belichtung eine Art Schrumpfung der Gelatine.

X. Eine „Ostwald-Reifung“ des kolloiden Silbers. Setzt man bei der Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  in Gelatine durch Hydrochinon vor oder zu Beginn der Rk. (2 Min. nach Beginn der Rk. ist der Zusatz ohne Wrkg.) etwas Phosphorsäure oder (weniger energisch und nur bei Zusatz von Ag-Keimen) Citronensäure zu, so werden die Farben der entstehenden Silbersole (vgl. Vf., Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 240; C. 1911. I. 102S) nach Blau verschoben.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , Essig, Weinsäure, Oxalsäure zeigen diese Wrkg. nicht. Da die Farbe der Silbersole eine Funktion der Teilchengröße ist, so müssen die Ag-Teilchen sich während des Reduktionsprozesses bei Ggw. der Phosphorsäure, bezw. Citronensäure vergrößern („OSTWALD-Reifung“). Ggw. von NaCl hindert das Teilchenwachstum.

Die Reduktion von Silbernitrat durch Hydrochinon wird durch SS., bei Abwesenheit von Gelatine auch durch Phosphorsäure, verlangsamt, bei Ggw. von Gelatine durch wenig Phosphorsäure beschleunigt, durch viel ebenfalls verlangsamt. Die beschleunigende Wrkg. der Phosphorsäure beruht nach Vf. darauf, daß nicht die Rk. selbst, sondern das Zusammentreten der Ag-Submikronen zu sichtbaren Komplexen befördert wird, indem die S. vorübergehend gerade die feinsten Silberpartikel löst und sehr rasch übersättigte Lsgg. bildet.

Analoge Erscheinungen zeigen sich bei der Reifung der Silberhaloidgelatine. Kolloides Bromsilber (sog. Lippmannsche Emulsion) erfährt durch zahlreiche Agenzien, die AgBr relativ schwer lösen, eine rasche u. weitgehende Reifung, dagegen nicht durch Thiosulfat. Kolloides Jodsilber wird auch durch Thiosulfat gereift.

XI. Vegetation und Niederschlagsmembranen aus Halogensilber. Vf. gibt Abbildungen von AgCl-Vegetationen, sowie historische Daten über Metallsalzvegetationen (vgl. auch QUINCKE, Ann. der Physik [4] 9. 1 [1902]; 11. 460 [1903]). Die günstige Wrkg. von  $\text{NH}_3$  bei der Emulgierung von AgBr- und AgCl-Gelatine beruht auf der „Reifung“ des Halogensilbers, welche die spezifische Oberfläche desselben vermindert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 22—25. Juli. [27/4.] 73—76. Aug. 116—18. Sept. [26/6.] Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

Dan Tyrer, Latente Verdampfungswärmen gemischter Flüssigkeiten. Teil I. Zur Best. der latenten Verdampfungswärme bei konstantem Druck eines Flüssigkeitsgemisches, dessen Zus. aus dem spez. Volumen nach Tabellen ermittelt wurde, wurde dem in einem Bade auf den Kp. erhitzten Gemische eine gemessene Wärmemenge zugeführt u. die hierdurch verdampfte Menge Fl. aus der Gewichtsabnahme gefunden. Die aufgewendete Wärmemenge ergibt sich aus der Elektrizitätsmenge, die durch einen Heizdraht von bekanntem Widerstand geleitet wird. Schließlich muß noch der calorimetrische Wasserwert des gefüllten App. bekannt sein, weil bei der Unters. von Gemischen der Kp. während des Erhitzens steigt, was eine Korrektur der zugeführten Wärmemenge erforderlich macht. Die an Gemischen von Bzl. u. n. Hexan,  $\text{CCl}_4$  und Ä., Chlf. und Bzl. erhaltenen Resultate, die hier nicht wiedergegeben werden können, zeigen, daß die latente Verdampfungswärme keine lineare Funktion der Zus. ist. Dagegen erhält man nach der TROUTONschen Formel unter Benutzung eines Mittelwertes zwischen den Mol.-Gewichten im ersten und dritten Falle eine Konstante, nicht aber für das Gemisch von  $\text{CCl}_4$  und Ä. Diese Abweichung ist so zu erklären, daß hier die Voraussetzung der Formel, daß näm-



lich Fl. und Dampf gleiche Zus. haben (KLEEMAN, Philos. Magazine [6] 20. 665; C. 1910. II. 1518), nicht mehr hinreichend erfüllt ist.

*Benzol*,  $Kp_{763}$  80,35°, spez. Volumen = 1,13815 (20°), latente Verdampfungswärme = 94,35 cal. bei  $Kp_{763}$ . — *Hexan*, spez. Volumen = 1,47471 (20°), latente Verdampfungswärme = 81,85 cal. bei 66,88°. — *Kohlenstofftetrachorid*, spez. Volumen = 0,62724 (20°), latente Verdampfungswärme = 46,85 cal. bei 77,75°. — *Äther*, spez. Volumen = 1,40154 (20°), latente Verdampfungswärme = 86,44 cal. bei 34,74°. — *Chloroform*,  $Kp_{768}$  61,40°, spez. Volumen = 0,67219 (20°), latente Verdampfungswärme = 59,29 cal. bei 61,52°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1633—45. Sept. Manchester. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

George Senter, *Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von P. Waentig und O. Steche.* Vf. wendet sich gegen einige von den genannten Autoren (S. 659) gemachte Angaben, die mit seinen eigenen Unterss. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 51. 682; C. 1905. I. 1684) nicht im Einklang stehen. Er kann seine Anschauungen, vor allem die Auffassung, daß die Hämasekatalyse des Hydroperoxyds in verd. Lsg. als monomolekulare Rk. verläuft, durch die Arbeit von WAENTIG und STECHE nicht als widerlegt ansehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 101—3. 31/8. [24/7.] London W. Chemical Department St. Mary's Hospital Medical School.)

KEMPE.

## Anorganische Chemie.

J. D'Ans, *Über Derivate des Hydroperoxyds.* Der Vf. bespricht die Rkk. des *Hydroperoxyds* als eine dem *Wasser* homologe Verb., insbesondere die Substitution der H-Atome. Die Rk. mit Säurechloriden führte (vgl. D'ANS und FRIEDERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1880 und DRP. 228665; C. 1910. II. 363. 1789\*) zur B. von CAROSCHER S., sowie zur Perphosphor- und Peressigsäure, sowie zum Acetperoxyd. Mit *Caroscher Sulfomonopersäure*,  $H_2SO_5$ , erhält man am leichtesten Salze ätherlös. Basen (z. B. ein Anilinsalz);  $H_2SO_5$  ist ll. in Ä. Die *Überschwefelsäure* wird beim direkten Lösen in W. zum größten Teil hydrolytisch gespalten in  $H_2SO_5$  und  $H_2SO_4$ , bezw.  $H_2O_2$  und  $2H_2SO_4$ ; die starke *Hydrolyse* läßt sich umgehen, wenn man  $H_2S_2O_8$  zunächst mit Ä. löst (Ä. ist in  $H_2S_2O_8$  nur beschränkt l.; beim Lösen wird Wärme frei) und die äth. Lsg. in k. W. einträgt. In dieser wss. Lsg. ruft Zusatz von KOH oder  $K_2CO_3$  die B. von wl. Kaliumpersulfat hervor. Die *ätherische Lsg.* der  $H_2S_2O_8$  scheidet beim Abkühlen mit fester  $CO_2$  + Ä. eine feste, weiße Verb. ab, welcher wahrscheinlich die Zus.  $H_2S_2O_8 \cdot 2C_4H_{10}O$  zukommt. — Die Peroxyde kann man auffassen als Anhydride von Persäure und S. oder als zwei Persäuren minus  $H_2O$ . Werden 1 Mol. kristallisiertes  $H_2O_2$  und 1 Mol. kristallisierte  $H_2S_2O_8$  zusammengebracht, so schm. die M. und erstarrt dann zu Krystallen von CAROSCHER S. — Die Einw. von  $H_2O_2$  auf  $N_2O_5$  ergibt die intensiv riechende, sehr zersetzliche und explosive Persalpetersäure.

Bezüglich der Konstitution der Superoxydhydrate hat der Vf. folgendes beobachtet: Die Darst. einer Verb. aus Natriumalkoholat und  $H_2O_2$  (WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 280; C. 1908. I. 1146) gelang auch bei Anwendung von nahezu 100%ig.  $H_2O_2$  und trotz großen Überschusses an konz. Alkoholat nicht, es entstand vielmehr stets die *Natrylhydratverb.*  $2NaO_2 \cdot H \cdot H_1O_2$ . Die gleiche Verb. erhält man beim Behandeln von Natrylhydrat oder  $Na_2O_2$  mit einer äth. Lsg. von 100%ig.  $H_2O_2$ . Es scheint, als ob die Doppelverb. in alkoh. Lsgg. trotz eines Überschusses an Alkali stabil wäre. Demgemäß erweist sich *Natrylhydrat* in Ä. metastabil, es wandelt sich allmählich in  $2NaO_2 \cdot H \cdot H_1O_2$  um, wobei Na-Alkoholat



in Lsg. geht. Das *Natrylhydrat* darf wohl als *Natriumhydroperoxyd* aufgefaßt werden, denn wenn man *Natrium* auf eine absolut äth. Lsg. von *Wasserstoffperoxyd* einwirken läßt, so entwickelt sich auf ein umgesetztes Atom Na quantitativ ein Atom H, und bei vollständiger Umsetzung erhält man die Verb.  $2\text{NaO}_2\cdot\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ . Ebenso verläuft die Rk. mit metallischem K, weniger gut mit Ca. — NaOH lagert aus äth.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg.  $\text{H}_2\text{O}_2$  an.

Für diese Derivate des  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat der Vf. die Nomenklatur von BAEYER als zweckmäßig beibehalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 849—50. 1/10. [27/5.\*] Darmstadt-Kiel.) BLOCH.

K. Beck, *Über ein Verfahren zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Silicatgläsern*. Ausgangspunkt der Verss. war eine Beobachtung von DOELTER, daß die Silicatgläser den elektrischen Strom leiten. Das zu kleinen Körnern gestoßene Glas wird in einen elektrischen Ofen gebracht; in die lockere M. tauchen zwei Elektroden und das Thermoelement. Dann wird die Temp. beobachtet, bei welcher eine merkliche Stromleitung eintritt. Diese entspricht dem Erweichungspunkt, da Leitung erst eintritt, wenn die Körner zusammenfließen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 848—49. 1/10. [27/5.\*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Kiel. Westend bei Berlin.) SACKUR.

de Forcrand, *Untersuchungen über die Haloidsalze und Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 256—82. Oktober. — C. 1911. I. 628.) DÜSTERBEHN.

F. A. H. Schreinemakers und Th. Figeo, *Das System Wasser-Calciumchlorid-Calciumhydroxyd bei 25°*. (Vgl. SCHREINEMAKERS, S. 348.) Die Zus. des Systems wurde nach der bekannten Restmethode ausgeführt. Die Bodenkörper wurden dabei für die Analyse in Rohrzuckerlsg. aufgelöst, soweit sie in W. zu wenig l. waren. Der CaO-Gehalt wurde durch Tritation mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl (und Methylorange), der  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  (u. Ferriammoniumsulfat) bestimmt. Als Bodenkörper treten außer *Calciumhydroxyd*,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , u. *Calciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zwei *Calciumoxychloride*,  $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (im folgenden mit  $\text{D}_2^1$  bezeichnet) und  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (im folgenden  $\text{D}_{14}^4$ ) auf.

Löslichkeit (die Bodenkörper sind durch [ ] bezeichnet) bei 25° in W. [ $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 44,77%  $\text{CaCl}_2$ . Ternäre Sättigungspunkte [ $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2^1$ ] 44,69%  $\text{CaCl}_2$  und 0,036% CaO; [ $\text{D}_2^1 + \text{D}_{14}^4$ ] 33,72%  $\text{CaCl}_2$  u. 0,254% CaO; [ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{D}_{12}^4$ ] 18,15%  $\text{CaCl}_2$  u. 0,148% CaO. Die beiden basischen Chloride werden durch reines W. zers. (Chemisch Weekblad 8. 683—88. 9/9. [Juli.] Leiden. Anorg. chem. Lab.) GROSCHEFF.

Paul Ehrenberg, *Zur Plastizität, zumal des Bariumsulfats*. Der Vf. weist im Anschluß an die Beobachtungen Anderer und an eigene Beobachtungen die Vorstellung zurück, als sei die Plastizität an die platte oder schuppige Form der Teilchen gebunden (vgl. ATTERBERG, S. 71 und 915). Die Plastizität hängt mit Kolloideigenschaften zusammen. Bariumsulfat ist neuerdings als Kolloid hergestellt worden. Die Feinheit der Teilchen ist es, u. zwar wesentlich sie, was den Stoffen Plastizität gibt. Eine Rolle dabei spielen noch geringe Härte (Quarz, Härte 7, gibt auch bei feiner Mahlung keine plastische Masse), wahrscheinlich auch die aufteilende Wrkg. gewisser Ionen, die sich unter Umständen schon durch Lsg. geringer Mengen des Materials oder auch durch dann folgende Hydrolyse bilden, koagulierende Einflüsse und andere Umstände. Weiter wendet sich der Vf. dagegen,



daß es in den nordeuropäischen Tonen feinstes Glimmermehl sei, was den Tonen Plastizität gäbe. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1957—58. 13/10. [4/8.] Hann.-Münden.)

BLOCH.

E. Wedekind und Th. Veit, *Über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans*. IV. Mitt. (III.: Ztschr. f. physik. Ch. 66. 614; C. 1909. II. 110.) Das *Wismutid* erweist sich als ziemlich stark ferromagnetisch, trotzdem Bi das am stärksten diamagnetische Element ist; die typisch diamagnetischen Elemente Bor, Phosphor, Sb, Bi bilden also mit dem Mn ausgesprochen ferromagnetische Verbb. Die Fähigkeit des Mn, die diamagnetischen Stoffe in paramagnetische umzuwandeln, ist so groß, daß schon ein geringer Mn-Gehalt genügt, um ein deutlich magnetisches Bi, bezw. Sb zu erhalten. Bi oder Sb, welches nur  $\frac{1}{4}\%$  Mn enthält, wird bereits von einem kräftigen Hufeisenmagneten angezogen. Weder das *Wismutid*, noch die übrigen untersuchten Mn-Verbb. konnten in eine für Messungen geeignete Form gebracht werden. — *Selenid* und *Tellurid* sind schwach magnetisch. Auch das Mangansulfür, welches auf aluminothermischem Wege dargestellt wurde, war nur schwach magnetisierbar, wurde aber beim Erhitzen an der Luft deutlich magnetisch. Ein Vergleich mit dem *Alabandin*, mit dem das synthetische Sulfür die größte Ähnlichkeit hatte, ergab ein ganz analoges Verhalten des natürlichen Schwefelmangans.

Analog verhält sich das Arsenid,  $Mn_2As$ , welches, an sich kaum magnetisch, beim Erhitzen magnetisierbar wird.  $Mn_2As$  dagegen ist deutlich magnetisch; desgl. sind die Arseniate ziemlich stark ferromagnetisch, etwa von der Größenordnung der Magnetisierbarkeit des Ferrosulfats. Mangansilicid erwies sich als praktisch unmagnetisch, während das Carbid erhebliche Magnetisierbarkeit zeigt. Irgendwelche Regelmäßigkeiten in bezug auf die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Natur der zweiten Komponente, bezw. von der stöchiometrischen Zus. bestehen demnach nicht. Bemerkenswert ist, daß die Mn-Verbb. mit dreiwertigen Elementen vom Typus  $Mn : R$  besonders stark magnetisch sind; in diesen ist das Mn wohl als dreiwertig anzunehmen. — *Manganwismutid*,  $MnBi$ , aus Manganthermit und Bi (Rk. sehr heftig) oder beim Glühen der Komponenten im  $H_2$ -Strom; Krystalle, vorwiegend Oktaeder, u. achtkantige Säulen mit abgestumpften Kanten; kräftig magnetisch. Zers. sich, fein zerrieben, mit w. W. leicht unter B. eines schwarzen, schwammigen Rückstandes; sehr empfindlich gegen SS. mit Ausnahme von konz. HCl, die langsam einwirkt; Cl zers. schon bei gelindem Erwärmen.

*Manganselenid*,  $MnSe$ , aus den Komponenten im evakuierten Bombenrohr; in der M. setzt beim Erhitzen ein langsames Glühen ein, das ohne weitere Wärmezufuhr durch die ganze Substanz geht. Der Körper ist krystallinisch, schwach magnetisch; läuft an der Luft leicht an. Sogar im geschlossenen Glase erfolgt teilweise Zers. unter B. von Selendioxyd; mit W. tritt rasch Zers. ein unter B. von  $H_2Se$  und Manganhydroxyd; Mineralsäuren zers. Cl unter Feuererscheinung. — *Mangantellurid*,  $MnTe$ , wird analog dem Selenid erhalten; krystallinisch, silberglänzend; schwach magnetisch. Verhält sich gegen SS. und Cl wie das Selenid; an der Luft beständiger als letzteres; wird im  $O_2$ -Strom schon bei gelindem Erhitzen oxydiert. — *Mangansilicid*,  $Mn_2Si$  (mit K. Fetzer), aus Manganthermit und pulv. Silicium; krystallinisches, grauschwarzes Pulver; gegen SS. relativ beständig; ll. in HF. Schm. Alkali bildet Manganat und Silicat. Besitzt kaum magnetische Eigenschaften. — *Mangansulfür*,  $MnS$ , krystallinische, ins Grünliche schimmernde, schwarze Stücke; D.<sup>17</sup> 3,9. — *Manganarsenide*. Bei der Einw. von geschm. Mn auf gepulvertes As entsteht ein glänzender Regulus; befreit man vom überschüss. Mn durch verd. HCl, vom As durch Erhitzen im Cl- oder Br-Strom, so hinterbleibt ein schwarzes, krystallinisches Pulver, das annähernd die Zus.  $Mn_2As$  zeigt. Liefert beim Erhitzen unter As-Verlust das Arsenid  $Mn_2As$ , welches beständig zu sein



scheint. Es ist, im Unterschied zum  $MnAs$ , deutlich magnetisch. — *Mangancarbid*,  $Mn_3C$ , läßt sich nicht mit Hilfe des aluminothermischen Verf. darstellen. Das im elektrischen Ofen gewonnene Carbid ist magnetisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2663—70. 23/9. [14/8.] Straßburg i/E. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

P. Weiller, *Über die Bleisilicate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2969; C. 1909. II. 1531.) Vf. gliedert die Abhandlung in folgende Unterabteilungen: Untersuchungsmethoden. Spezifische Gewichte. Reduktionsverss. Optische Eigenschaften. Das Untersuchungsmaterial ist im Original durch Kurven und Tabellen veranschaulicht. Ein *elektrischer Widerstandsofen* wird an Hand einer Skizze erläutert. — Als wohldefinierte Verb. ist nur das *Metasilicat* nachgewiesen; das Vorliegen einer sauren Verb. ist wahrscheinlich. Ob das Orthosilicat existiert, konnte nicht festgestellt werden. Aus den Verss. geht hervor, daß die thermische Analyse auch bei Silicatschmelzen gute Dienste leistet, daß aber verschiedene andere physikalische und chemische Eigenschaften bei Silicaten zu ihrer Unterstützung herangezogen werden müssen. Besonders die D.D., die Brechungskoeffizienten und die Reduktionstemp. erlauben, die Unterss. auch im glasigen Feld weiterzuführen. (Chem.-Ztg. 35. 1063—65. 28/9.) JOST.

N. Parravano, *Das ternäre System Silber-Zinn-Blei*. Das früher behandelte ternäre System Cu-Sb-Bi (vgl. PARRAVANO und VIVIANI, Gazz. chim. ital. 40. II. 445; C. 1911. I. 1043) hatte die Eigentümlichkeit, daß in einem der binären Grenzsysteme eine beim Schmelzen zersetzliche Verb. auftritt. Das ternäre System *Silber-Zinn-Blei* gehört zu dem gleichen Typus. Das binäre Teilsystem Ag-Pb ist von FRIEDRICH (Metallurgie 3. 396; C. 1906. II. 413) und PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 200; C. 1907. I. 1311) untersucht worden, das System Ag-Sn ebenfalls von PETRENKO am gleichen Orte, endlich das System Sn-Pb von verschiedenen Seiten, unter anderem von ROSENHAIN und TUCKER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 331; C. 1909. I. 140). Zur Klarstellung der Verhältnisse behandelt Vf. zunächst vom Standpunkt der Phasenlehre aus theoretisch den Fall, daß die Bildungskurve einer Verb. in ihrem ganzen Verlauf nicht mit der Linie zusammentrifft, die den im Konzentrationsdreieck die Verb. repräsentierenden Punkt mit der gegenüberliegenden Dreiecksseite verbindet. Die Abkühlungskurven der *ternären Legierungen* werden in diesem Falle verschiedenen Typen angehören. Es kann solche mit nur zwei Knicken geben, solche mit zwei Knicken und einem Haltepunkt, solche, die außerdem noch ein Krystallisationsintervall hinter dem Haltepunkt besitzen, und endlich solche mit drei Knicken und einem Haltepunkt.

Experimenteller Teil. Die Abkühlungsverss. wurden mit je 50 g der Mischungen der drei Metalle, die durch eine Kohlschicht gegen Oxydation geschützt waren, ausgeführt. Die Geschwindigkeit der Abkühlung betrug  $3-4^\circ$  in 15 Sek. Bei niedriger Temp. wurde ein Hg-Thermometer gebraucht, bei höherer ein Pt-PtRh-Element; der größere Teil der Verss. wurde mit einem Thermoelement wiederholt, das an ein Registriergalvanometer angeschlossen war. Weil das binäre System Ag-Sn die größten Komplikationen darbietet, wurden die Verss. bei konstantem Pb-Gehalt angestellt. Zunächst wurde bei 10% Pb und wechselndem Verhältnis von Sn u. Ag die geschmolzene M. abgekühlt u. die Temp. der eventuellen drei Knicke und des eutektischen Haltepunktes bestimmt. Der gleiche Vers. wurde mit 30, 40, 50, 60, 65, 80, 86, 90, 92, 95, 97, 98% Pb wiederholt. Mit Hilfe dieser Daten wurden die Schmelzkurven der verschiedenen Systeme Ag-Sn bei wachsendem Pb-Gehalt konstruiert u. die Gleichgewichtskurven in das Konzentrationsdreieck eingetragen. Die Richtigkeit derselben wird durch das



Mikroskop nach Anätzung mit alkoh. 10%ig. Essigsäure bestätigt, wobei es sich vor allem darum handelt, ob in bestimmten erstarrten Legierungen das Individuum  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  auftritt oder nicht. Das ternäre Eutektikum besteht aus 63,41% Sn, 35,59% Pb, 1% Ag. (Gazz. chim. ital. 41. I. 813—32. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)  
BYK.

E. Vigouroux und A. Bourbon, *Neue Untersuchung der Nickel-Zink-Legierungen*. Zur Darst. der Legierungen benutzten Vff. pulverisiertes, chemisch reines Ni, welches sie zusammen mit Zn in einem Magnesiatiegel in einer Porzellanröhre im H-Strom erhitzten. Die Unters. der physikalischen, chemischen und elektromotorischen Eigenschaften der verschiedenen Legierungen führte zu den beiden Verb.  $\text{NiZn}_4$  und  $\text{Ni}_3\text{Zn}$ . Legierungen mit einem Ni-Gehalt unter 18,33% lieferten bei der Behandlung mit verd.  $\text{HNO}_3$  die Verb.  $\text{NiZn}_4$ . Die Kurve der EMKK. zeigt einen Knick bei einem Ni-Gehalt von 18,33% ( $\text{NiZn}_4$ ) und einen Absatz bei einem Ni-Gehalt von 72,92% ( $\text{Ni}_3\text{Zn}$ ). — Die Verb.  $\text{NiZn}_4$  ist ein krystallinisches, nicht magnetisches Pulver, D. 7,71, F. gegen  $850^\circ$ , verliert beim Erhitzen Zn, wobei der Rückstand magnetisch wird, sobald der Ni-Gehalt desselben 72,92% erreicht hat. Cl, O, schm.  $\text{KClO}_3$ , dampfförmiger oder schm. S greifen die Verb.  $\text{NiZn}_4$  lebhaft an, schm. KOH bildet rasch Oxyd, Kalilauge reagiert gleichfalls mit der Legierung. W. wird, hauptsächlich in der Siedehitze, durch die Verb.  $\text{NiZn}_4$  getrübt. Konz. HCl löst die Verb. auf, 1%ig. HCl greift in der Kälte nur das Zn an und läßt einen magnetischen, häufig pyrophoren Rückstand ungel.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert lebhaft nur in verd. h. Zustände, wobei die Sulfate beider Metalle in Lsg. gehen, und ein magnetisches Pulver zurückbleibt. Konz.  $\text{HNO}_3$  löst die Verb. in der Kälte unter Entw. nitroser Dämpfe, 1%ig.  $\text{HNO}_3$  greift sie nur langsam an; ein magnetischer Rückstand hinterbleibt in beiden Fällen nicht. Neutrale, 1%ig. wss. Nickelchlorid- und Nickelsulfatlgg. greifen die Verb. erst in der Hitze an, wobei das Zn zum Teil gel., zum Teil als Hydrat gefällt wird, während gleichzeitig ein magnetisches Pulver zurückbleibt. 10%ig. Nickelnitratlg. reagiert mit der Verb.  $\text{NiZn}_4$  nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 873—79. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

Ida Smedley, *Die Kondensation des Crotonaldehyds*. Ähnlich dem Aldol (RAPER, Journ. Chem. Soc. London 91. 1831; C. 1908. I. 223) liefert auch *Crotonaldehyd* bei der Selbstkondensation in alkal. Lsg. entgegen der LIEBENSchen Regel ein Prod. mit normaler Kette, da man nach Oxydation und Reduktion des Prod. schließlich n. Octylsäure, allerdings nur in sehr geringer Menge, erhält. Aus der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  des Kondensationsprod. geht hervor, daß die Kondensation ohne Abspaltung von W. verläuft; dann muß aber die Stellung der Doppelbindungen dieselbe sein wie im Citral, was darauf hinweist, daß dessen Kette aus einem Methyl-derivat des Crotonaldehyds durch Aldolkondensation hervorgegangen sein kann. — Läßt man eine Lsg. von 20 g Crotonaldehyd (DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1316; C. 1909. I. 437) in 200 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3 Tage stehen, so erhält man nach dem Neutralisieren und Verjagen der flüchtigen Prodd. mit Wasserdampf ein zähes, gelbes Öl der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ , das nicht destilliert werden konnte; es reduziert FEHLINGSche Lsg. und w., ammoniakal. Ag-Lsg.; scheint bei der Reduktion mit Na-Amalgam einen ungesättigten A.,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ , zähes Öl, zu geben. Die Oxydation des Kondensationsprod. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Ggw. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  führt zu einem Ba-Salz,  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ , das bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von fein verteiltem Pt unter 1,5—2 Atm. in  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$  übergeht, während bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. HJ und rotem P neben viel Buttersäure ein Gemisch von Octylsäuren ent-



steht, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation der Amide eine sehr kleine Menge *n. Octamid*,  $C_8H_{17}ON$ , Krystalle aus W., F. 103—104°, isolieren läßt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1627—33. Sept. London. Lister Institut of Preventive Medicine.) FRANZ.

**Etienne Boismenu**, *Über die Hypobromamide*. (Vgl. FRANÇOIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 173; C. 1909. I. 909.) Vf. hat die Verss. von FRANÇOIS fortgesetzt und eine Reihe von *Amiden der Einw. von BrOH* unterworfen. Hierbei erhielt er indessen nicht die erwarteten Hypobromite der betreffenden Amide, sondern die korrespondierenden Hypobromamide, da die BrOH und das Amid unter Austritt von W. miteinander reagieren:  $R \cdot CO \cdot NH_2 + BrOH = H_2O + R \cdot CO \cdot NHBr$ . — *Brompropionamid*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$ , aus BrOH und Propionamid nach FRANÇOIS, weiße Krystalle. — *Brombenzamid*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHBr$ , erhalten wie die vorhergehende Verb. in konz.-alkoh. Lsg., schwach gelbliche Krystalle. — Die entsprechende Hypobromverb. des Acetanilids ließ sich nicht isolieren; es entstand p-Bromacetanilid, F. 165°. — Trägt man unter ständigem Schütteln und zeitweiligem Abkühlen trockenes Silberoxyd in kleinen Portionen in ein Gemisch von 2,25 g Formamid und 10 g Brom in 30 cem Essigester ein, filtriert sodann und verdunstet das Filtrat mit Hilfe eines trockenen Luftstromes, so erhält man *Bromformamid*,  $H \cdot CO \cdot NHBr$ , weiße, vor allem in Ggw. von W. unbeständige, sich selbst im Vakuum rasch gelb und sodann rotbraun färbende Krystalle, ll. in W., A., Ä., Eg., weniger in Essigester, wl. in Chlf., Bzl. und PAc., F. 87—88° unter Zers. — Die Bromamide  $R \cdot CO \cdot NHBr$  sind Hypobromverbb., denn das gesamte, in ihnen enthaltene Brom reagiert wie die BrOH mit Indigo,  $As_2O_3$  und KJ. Nur das Acetanilid bildet zunächst ein Hypobromitsalz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 678 bis 680. [9/10.\*].) DÜSTERBEHN.

**M. Siegfried**, *Die Überführung von Glykokoll in Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure*. Über die B. von Diglykolamidsäure aus Glykokoll bei Körpertemp. durch die Ggw. von  $HgCl_2$  ist schon a. a. O. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 62. 57; C. 1910. II. 1805) berichtet worden. Um die Meinung, daß die aufgefundene Diglykolamidsäure nicht ein Reaktionsprod., sondern eine Verunreinigung des verwendeten Glykokolls gewesen sei, entgegenzutreten, hat Vf. in besonderen Verss. nachgewiesen, daß das Glykokoll KAHLBAUM frei von Diglykolamidsäure ist. — Bei der Einw. von  $HgCl_2$  in w. W. auf Glykokoll, das Vf. selbst aus Hippursäure dargestellt hat, also völlig frei von Di- und Triglykolamidsäure war, im Brutschrank konnten nach 29 Tagen 4,8% des angewandten Glykokolls (= 5,7% der Theorie) als *Triglykolamidsäure*,  $C_6H_9O_6N = N(CH_2 \cdot COOH)_3$ , isoliert werden; Krystalle, aus W., F. 256—257° (Zers.); swl. Synthetisch aus Monocholessigsäure dargestellte Triglykolamidsäure zeigte den F. 258—259° (Zers.). — Bei Parallelverss. mit Alanin konnte niemals Iminodipropionsäure oder eine Trilactamidsäure erhalten werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 194—203. 10/8. [22/6.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) BUSCH.

**E. Letsche**, *Glykocholsäure und Paraglykocholsäure*. Während Vf. diese beiden SS. als physikalische Isomere ansieht (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 462; C. 1909. II. 691), wirft KNOOP (Biochem. Handlexikon von ABDERHALDEN, Bd. 3. S. 312. 1911) die Frage auf, ob die Parasäure vielleicht nicht einfach nur eine krystallwasserfreie Form der mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. krystallisierenden Glykocholsäure sei. — Nach vorliegenden Verss. bestätigt Vf. die Angabe von KNOOP, daß Glykocholsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. W. krystallisiert, stellt aber zugleich fest, daß die Parasäure 1 Mol. Krystallwasser enthält, und daß sich die wasserfreien Formen bei der Wasserauf-



nahme aus feuchter Luft entsprechend verschieden verhalten, woraus sich eine neue Stütze für die Auffassung der beiden SS. als Isomere ergibt. Außerdem unterscheiden sich die beiden SS. durch die Krystallform (die Glykocholsäure bildet aus W. Nadeln, die Paraglykocholsäure dünne Tafeln, die an den Schmalseiten stark korrodiert sind) und den F.; bei raschem Erhitzen sintert krystallwasserfreie Glykocholsäure bei 130—132° und zers. sich bei 154—155°, die Paraform sintert leicht bei 193—194° und zers. sich bei 198°; krystallwasserhaltige Glykocholsäure sintert bei raschem Erhitzen bei 126° u. schäumt bei 130° lebhaft auf; die krystallwasserhaltige Paraform zeigt bei 186° leichtes Sintern, bei 198° Zers. — Die Para-säure erhält man durch Erhitzen von mit W. zu einem dicken Brei angerührter Glykocholsäure auf dem sd. Wasserbade besser, als durch Erhitzen von trockner Glykocholsäure auf 105° (in der früheren Mitteilung ist versehentlich 115° angegeben, bei welcher Temp. schon teilweise Zers. eintritt). (Ztschr. f. physiol. Ch. **73**. 308—11. 10/8. [23/6.] Tübingen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

P. Reiner, *Krystallographische Untersuchungen des inaktiven Ornithinmonopikrats*. Das krystallwasserfreie inaktive Ornithinmonopikrat,  $C_6H_{12}O_2N_2 \cdot C_8H_3O_7N_3$ , bildet aus W. trikline Krystalle, F. unscharf 170°;  $a : b : c = 0,6962 \pm 0,0001 : 1 : 0,6301 \pm 0,0008$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. **73**. 192—93. 10/8. [13/6.] Heidelberg.) BUSCH.

H. Ost und Th. Brodtkorb, *Die Zersetzung der Dextrose durch verdünnte Schwefelsäure*. Die mitgeteilten Verss. ergänzen die Resultate von OST u. WILKENING (Chem.-Ztg. **34**. 461; C. 1910. I. 2074). Beim Erhitzen von Lsgg. mit 5 g Dextrose u. 2 g Schwefelsäure in 100 ccm im sd. Wasserbad unter Rückfluß zeigt das Reduktionsvermögen nach 8 Stdn. eine Zerstörung von 3,5%, nach 24 Stunden von ca. 8% der Dextrose an; das Drehungsvermögen sinkt etwas langsamer als das Reduktionsvermögen, vermutlich infolge einer teilweisen Reversion der Dextrose zu Isomaltose. Für Verss. bei höheren Temp. wurden die saure Dextroselsgg. im Autoklaven erhitzt. Die Zerstörung der Dextrose durch verd.  $H_2SO_4$  unter Ausscheidung von braunen Huminsubstanzen nimmt mit steigender Temp. rasch zu; mit 2%ig. S. waren bei 120° nach 3, bzw. 8 Stdn. noch 91, bzw. 71% Dextrose vorhanden, bei 145° nach 3, bzw. 7 Stdn. nur 63, bzw. 25%. Diese Zerstörung von 75% der Dextrose bei 7-stünd. Erhitzen mit 2%ig.  $H_2SO_4$  auf 145° zeigt, daß und warum eine direkte quantitative Verzuckerung der Cellulose durch verd.  $H_2SO_4$  nicht möglich ist. — Auch neutrale, wss. Dextroselsgg. vertragen längeres Erhitzen auf 120—145° nicht, ohne sich teilweise zu zers., wenn auch in viel geringerem Grad als mit  $H_2SO_4$ . Die Reduktionswerte der mit etwas Blutkohle entfärbten Lsgg. ohne S. sind viel größer als die Polarisationswerte; es entstehen optisch-inaktive, aber reduzierende Spaltungsprodd., u. a. Furfurol, während in den mit  $H_2SO_4$  erhitzten Lsgg. kein Furfurol nachzuweisen war. — Gärungsverss. ergaben, daß die durch Drehung und Reduktion ermittelte Dextrose fast reine vergärbare Dextrose war, ohne heimgemengte unvergärbare Reduktionsprodukte.

Die Lsgg. mehrerer Autoklavenproben wurden im Dampfstrom destilliert und die Destillate auf Bariumformiat u. Lävulinsäure verarbeitet. Es ergab sich, daß rund 56%, in einem Fall 68% der zers. Dextrose in Lävulinsäure, Ameisensäure und Wasser zerfallen, ein auffallend glatter Prozeß, der in den heutigen Formeln der Dextrose nicht genügend zum Ausdruck kommt. (Chem.-Ztg. **35**. 1125 bis 1126. 10/10.) HÖHN.

H. Ost, *Die Viscosität der Celluloselösungen*. (Vgl. OST, WESTHOFF, GESSNER, S. 1120.) Vf. hat eine Methode zur Best. der Viscosität von Celluloselsgg. in Kupferoxydammoniak ausgearbeitet, die die Beurteilung der Cellulosen für technische Ver-



wendungen u. hinsichtlich ihres chemischen Charakters wesentlich erleichtert; sie gibt bessere Aufschlüsse über die Natur der Cellulosen als die sonstigen Prüfungsmethoden, und man wird die Cellulosen für Schieß- und Kollodiumwolle, Kunstseide etc. vielleicht nach „Viscositätsklassen“ unterscheiden können. Die Festigkeit der Kunstseiden steigt anscheinend mit der Viscosität ihrer Lösungen. — Durch Einw. von wss.  $\text{NH}_3$  und Luft auf Kupferspäne sind Lsgg. von bestimmtem Gehalt nur schwer zu erhalten. Leichter erhält man eine „Normalkupferoxydammoniaklösung“ durch Auflösen des aus 59 g  $\text{CuSO}_4$  in ca. 3 l h. W. mit  $\text{NH}_3$  gefüllten, hellgrünen, basischen Kupfersulfats als schwefelsäurefrei gewaschene Paste in eisgekühltem wss.  $\text{NH}_3$  (D. 0,9) zum Liter; nach einiger Zeit scheiden sich tiefblaue Nadelchen von Kupferoxydammoniak aus. Die nach 24 Stdn. bei Zimmertemp. durch Asbest filtrierte Lsg. enthält 13–14 g Cu u. rund 200 g  $\text{NH}_3$  in Liter u. löst auch von wl. Cellulose bis zu 2 g in 100 cem. — Das bei 120° gewichtskonstante *basische Kupfersulfat* enthält 66–69%  $\text{CuO}$ , ist also nicht konstant nach der Formel  $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  (vgl. DRP. 235219) zusammengesetzt; es ist trocken in  $\text{NH}_3$  schwieriger l. als die frische Paste.

Die Viscosimeter von ENGLER u. COCHIUS sind wegen der erforderlichen großen Flüssigkeitsmengen und ihrer Metallteile hier nicht brauchbar. Das vom Vf. deshalb konstruierte „Capillarviscosimeter“ (Fig. 50) (hergestellt u. geeicht von REINHARDT, Hannover, Angerstr.) besteht aus dem oberen Behälter *a*, einer 25 cem-Pipette *b*, einer sorgfältig ausgemessenen Capillare *c* von 2 mm Weite und 200 mm Länge und dem unteren Behälter *d*. Man verschließt die Mündung *e*, füllt die Fl. in *b* bis etwas über die Marke *m*, läßt nach Entfernung des Stopfens bei *e* fließen und notiert das Passieren der Marken *m* u. *m'* in Sekunden. Zur Darst. der Vergleichsfl. löst man 1 g wasserfrei berechnete Substanz in kleinen Stöpselflaschen in 50 cem der Normalkupferoxydammoniaklsg. bei Zimmertemp. und verd. nach 24, bezw. 48 Stunden mit 50 cem Wasser.

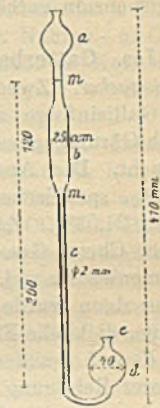


Fig. 50.

Die Viscositäten der 1%ig., 1–2 Tage alten Lsgg. von Cellulosen verschiedener Herkunft u. Vorbehandlung schwanken zwischen 35,1 u. 3,5 Graden. Die höchste Zahl ergab schwach vorbehandelte Nitrierwolle, die geringsten Viscositäten und leichteste Löslichkeit besitzen Filtrierpapiere und technischer Natronstrohstoff. Durch 15-stünd. Erhitzen der Cellulosen auf 120–125° sinkt die Viscosität ihrer Lsgg. erheblich. Die chemische Vorbehandlung, nicht das Erhitzen, hat auch eine mäßige Erhöhung der Kupferzahl zur Folge, doch sind die Kupferzahlen viel weniger empfindlich als die Viscositäten. — Eine erhebliche Unsicherheit der Viscositätszahlen entsteht aus der leichten Oxydierbarkeit namentlich dickflüssiger Lsgg.; ihre Viscosität sinkt beim Behandeln mit Luft rasch auf ca. 8°. — Verss. mit Baumwolle ergaben, daß sie durch das Mercerisieren chemisch nicht verändert wird; eine wesentliche Veränderung erleidet sie aber durch längere Einw. der 20%ig.  $\text{NaOH}$ ; nach 6 Monaten ist die anfänglich 36,6 betragende Viscosität auf 7,5, nach 2 Jahren auf 3,1 gesunken, und diese Proben lösen sich in Kupferoxydammoniak im Gegensatz zur wl., ursprünglichen Cellulose sehr leicht u. dünn. Noch stärker vollzieht sich diese Veränderung durch Erhitzen der Baumwolle mit der starken Lauge auf 90–100°, wobei die Faser zerfällt u. der größeren Hälfte in alkalilösl. Acid, bezw. Oxycellulose übergeht. Für die durch anhaltende Einw. starker Lauge chemisch veränderte Cellulose, welche dünnere Kupferoxydammoniak-



lsgg. u. dünnere Viscose (l. c.) liefert, schlägt Vf. die Bezeichnung „alkalisierte Cellulose“ oder kürzer „Alcellulose“ vor. — Die geringen Viscositäten der Kunstseidelsgg. und ihre leichte Löslichkeit in Kupferoxydammoniak sprechen für eine chemische Veränderung der Cellulose; charakteristisch ist ihre große Aufnahmefähigkeit für Alkalikupferoxyd. — Hydrocellulose gibt sehr dünnfl. Lsgg., deren Viscosität durch 7-tägiges Stehen nur wenig abnimmt; neben der hohen Kupferzahl ist die sehr geringe Aufnahmefähigkeit für Alkalikupferoxyd charakteristisch.

Einfache Beziehungen zwischen Mol.-Gew. und Viscosität der Lsgg. sind zwar noch nicht nachgewiesen, doch ist es für die Cellulose nach dem Vorbild der Stärke sehr wahrscheinlich, daß das Dünnerwerden der Cellulose- oder Nitrocellulose lsgg. die Folge einer Verkleinerung der Moleküle oder Molekülkomplexe ist. Dagegen hatten Saccharoselsgg. mit 19 g, bezw. 38 g in 100 cem im App. des Vfs. fast genau die gleichen Viscositäten wie Glucoselsgg. mit 20, bezw. 40 g in 100 cem; ferner erwies sich eine 10%ig. Stärkemilch aus Reisstärke etwas viscoser als Kartoffelstärkemilch, obwohl erstere 1000-mal kleinere und um ebensoviel mehr Körnchen in Suspension enthält als letztere. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1892—96. 6/10. [24/8.]

HÖHN.

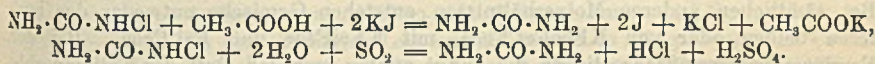
Jos. Gatterbauer, Zur Kenntnis des sogenannten Gallisins im technischen Stärkezucker. Zweck der vorliegenden Arbeit war, weitere Beiträge zur Klärung der Gallisfrage zu liefern. Das Gallisin wurde, nach Entfernung der Glucose durch Gärung, gewonnen, untersucht und durch Derivate näher zu charakterisieren versucht. Die Analyse des verwendeten Stärkezuckers ergab: Trockensubstanz 81,52%, spezifisches Drehungsvermögen der 10%ig. Lsg. + 66,54°, unvergärbbarer Anteil 24,53%. Zur Herst. des Gallisins wurde nach SCHMITT u. COBENZL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1000) verfahren; je 3 kg Stärkezucker wurden in je 15 l Brunnenwasser gel. und die Lsg. mit 1 kg Bierpreßhefe 3 Tage bei 18—20° vergoren; dann wurde filtriert und auf etwa 1200 cem eingedampft. Die verbleibende braune, dickliche Fl. wurde noch h. 5-mal mit je 1 l h. (66°) 96%ig. A. geschüttelt und darauf 2-mal mit je 1 l A. am Rückflußkühler behandelt und dann noch zu weiterer Reinigung mit Ä. ausgeschüttelt. Durch weiteres Eindampfen, zuletzt im Vakuum, wurde ein Sirup erhalten, aus dem nach SCHMITT u. COBENZL (l. c.) durch Wasserentziehung mittels eines Gemisches gleicher Teile absol. A. u. absol. Ä. das Gallisin als weißes, amorphes Pulver erhalten wurde, dessen Analyse ergab: Trockensubstanz 92,46%, Aschengehalt 1% (CaSO<sub>4</sub>), [α]<sub>D</sub> in 10%ig. Lsg. = +94,63°, in 5%ig. Lsg. +97,70°.

Die Ergebnisse der weiteren Unters. des Gallisins, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, sind: Der schwer vergärbare Anteil des technischen Stärkezuckers besteht außer wenig Maltose aus einem neuen Kohlenhydrat, einem Disaccharid, das Vf. „Glykosin“ nennt (nach WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2084), und als Isomeres der Maltose angesprochen werden darf, da es bei der Hydrolyse nur Glucose liefert. Wirkliche Dextrine sind nicht auffindbar. Das Glykosin wird durch Bierpreßhefe sehr langsam vergoren; Hefemaltase u. Emulsin spalten es unter B. von Glucose, ebenso Mineralsäuren und Oxalsäure; bei höheren Konzentrationen tritt bei Mineralsäuren Reversion (vgl. WOHL, l. c.) ein. Derivate des Glykosins sind: Phenylsazon, C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, rein erhalten durch Umlösen aus h. W., rotbraun, anscheinend krystallinisch, in h. W. und A. ll., F. 97 bis 100°, Zers. bei 112—130° (je nach Art des Erhitzens), in alkoh. Lsg. schwach rechtsdrehend; mit konz. HCl gibt es ein Oson, aus dem sich mit Phenylhydrazin das Osazon zurückbildet. — p-Nitrophenylsazon, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>N<sub>6</sub>, durch Erhitzen der beiden Bestandteile in Eg., zinnoberrotes, amorphes Pulver, F. 240°, Zers. bei 244 bis 245°; färbt sich mit NaOH intensiv blau. Die Unters. dieses Körpers beweist sicher, daß der Hauptbestandteil des Gallisins eine Zuckerart von der Zus. eines



Disaccharids ist. — *Ester mit Benzoylchlorid*, es darf ein Hexaderivat des Glykosins angenommen werden,  $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$ , Darst. nach PANORMOFF (C. 91. II. 854), Reinigung durch Umlösen aus Eg. F. 100—102°. [*Ester der Maltose mit Benzoylchlorid*,  $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_7O_{11}$ ; F. 120°.] — *Ester mit p-Chlorbenzoylchlorid*, Darst. nach PANORMOFF (l. c.), wahrscheinlich Hexaderivat,  $C_{12}H_{16}(C_6H_4ClCO)_6O_{11}$ , F. 98°. [*Ester der Maltose mit p-Chlorbenzoylchlorid*, unter W. festwerdend, F. 120 bis 125°.] — *Ester mit m-Nitrobenzoylchlorid*; Lösen des Glykosins in W. bei Ggw. von 8%ig. KOH und Zugabe des geschmolzenen m-Nitrobenzoylchlorids. F. 130 bis 132°; nach der N-Best. scheint eine Verb.  $C_{12}H_{11}(C_6H_4NO_2CO)_6O_{11}$  vorzuliegen. [Der *Ester der Maltose mit m-Nitrobenzoylchlorid* ist ein Oktoderivat  $C_{12}H_{14}(C_6H_4NO_2CO)_8O_{11}$ , F. 90—92°.] — *Ester mit Benzolsulfochlorid*, Darstellung nach SCHOTTEN und BAUMANN, geringe Beimengungen des Benzolsulfochlorids waren nicht zu entfernen; F. 90°, Zers. bei 125—130°. [Der *Ester der Maltose mit Benzolsulfochlorid*, F. 76—80°, Zers. bei 180°.] — Das Glykosin bildet sich infolge Einwirkung von Säure bei der technischen Darstellung des Stärkezuckers auf bereits gebildete Glykose. (Vgl. SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 301.) (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 22. 265—90. 1/9. [27/4.] München. Gärungschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

A. Béhal und A. Detoef, *Neues Harnstoffderivat, Chlorharnstoff*. Leitet man Chlor in der Kälte oder bei 15° über *Harnstoff* und unterbricht die Rk., sobald ein Atom Chlor gebunden ist, so erhält man ein pastenförmiges Gemisch von Monochlorharnstoff,  $NH_2 \cdot CO \cdot NHCl$ , und Harnstoffhydrochlorid,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Da sich dieses Gemisch nicht trennen läßt, so verfährt man zur Darst. von reinem Chlorharnstoff in der Weise, daß man in ein Gemisch von 60 g Harnstoff und 13 g W. unter Eiskühlung Cl einleitet, bis die Gewichtszunahme ca. 32 g beträgt, die so gewonnene, klare Lsg. etwa 30 Minuten in  $CH_3Cl$  stellt, die abgeschiedene Krystallmasse absaugt, mit einer aus einer früheren Darst. herrührenden Lsg. von Chlorharnstoff wäscht und zwischen Filtrierpapier abpreßt. Reagiert mit KJ und  $SO_2$ , wie freie  $ClOH$ :



Der Chlorharnstoff ist also eine Hypochlorverb. F. 71° unter Zers., l. in etwa 5 Tln. k. W. Die verd. wss. Lsg. ist farblos und zers. sich nur langsam unter Entw. von N und B. von Biuret und Chloramin, welch letzteres weiter zerfällt. Der Chlorharnstoff reagiert mit den gesättigten organischen Verb. teils als Chlorierungs-, teils als Oxydationsmittel, teils auf beide Weise zugleich. Auch kann der Chlorharnstoff nach Art der  $HOCl$  wirken; in einigen Fällen entsteht auch eine Verb. der Reaktionsprodd. mit Harnstoff oder einem Harnstoffderivat. Mit ungesättigten Verb. entstehen Additionsprodd. von  $HOCl$  oder Chlorharnstoff, oder Sprengungen des Mol. durch Oxydation. — Brom reagiert mit Harnstoff nicht in analoger Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 681—83. [9/10.\*]) DÜSTERBEHN.

A. V. Lipinski, *Über Blausäurebildung im elektrischen Hochspannungsbogen*. In Fortsetzung der Verss. von GRUSZKIEWICZ (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 83; C. 1903. I. 494) wurden die günstigsten Bedingungen zur Darst. von Cyanwasserstoff im Lichtbogen untersucht, u. zwar bei 2000 Volt Spannung u. einigen Hundertstel Ampère. Als Reaktionsgas diente ein Gemisch von Methan, Wasserstoff u. Stickstoff. Letzterer wurde in großem Überschuß genommen, um die Rußabscheidung zu vermindern. Die Verss. ergaben als günstigste Zus. die von 70% N, 20%



Methan u. 10% H. Die höchste Ausbeute, die erhalten wurde, betrug 19% HCN; es gelingt also, das gesamte Methan in Cyanwasserstoff umzuwandeln. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 761—64. 1/9. Metallurg. Lab. Zürich.) SACKUR.

I. **Moscicki**, *Über Blausäurebildung in der elektrischen Hochspannungsflamme. Zu der Veröffentlichung von A. V. Lipinski.* (Vgl. vorst. Ref.) Der wesentliche Inhalt u. der Gegenstand der Veröffentlichung LIPINSKI'S ist widerrechtlich Verss., die der Vf. gemeinsam mit JABLZYNSKI ausgeführt hat, entnommen. LIPINSKI war im Jahre 1909 mehrere Monate Angestellter des Vfs., meldete aber bald nach seinem Dienstaustritt ein diesbezügliches DRP. an, obwohl er sich zur Geheimhaltung der ihm bekannt gewordenen Arbeiten verpflichtet hatte. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 877. 1/10. [16/9.] Freiburg, Schweiz.) SACKUR.

Erich Müller, *Berlinerblau und Turnbullsblau. III.* Die vorliegende Arbeit bringt Nachprüfungen der früher (MÜLLER, STANISCH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 81; 80. 153; C. 1909. I. 841; II. 1423) mitgeteilten Unterss. über die Natur der Ndd., welche als *Berlinerblau* u. *Turnbullsblau* bezeichnet werden, u. deren Ausdehnung auf die freie *Ferro-* und *Ferricyanwasserstoffsäure*. Die Resultate sind in umfangreichen Tabellen und Kurven mitgeteilt, die sich im Referat nicht wiedergeben lassen. Das Ergebnis ist folgendes: Sämtliche als Berlinerblau u. Turnbullsblau bezeichneten Verb. sind Ferrocyanide, aber nichtsdestoweniger voneinander verschieden. Das bei der Einw. von Ferrocyankalium auf Ferrichlorid in wss. Lsg. gebildete *Berlinerblau* stellt nur dann eine einheitliche Verb. der Zus.  $\text{Fe}_4\text{Feoc}$ , dar, wenn auf 1 Mol.  $\text{K}_4\text{Feoc}$  1,33 oder mehr Mol.  $\text{FeCl}_3$  zur Einw. gelangen. Sämtliche aus anderen Mischungsverhältnissen entstehenden Körper sind Gemische der genannten mit  $\text{KFeiFeoc}$ , bezw.  $\text{K}_4\text{FeoFeoc}$ . Bei der Ferrocyanwasserstoffsäure liegen die Dinge analog, nur daß in den Gemischen statt der Kaliumverb.  $\text{HFeiFeoc}$  und  $\text{Feo}_3\text{Feoc}$  vorkommt. Das bei der Einw. von Ferricyankalium auf Ferrochlorid in wss. Lsg. gebildete *Turnbullsblau* hat die Zus.  $\text{KFeo}_2\text{Fei}_3\text{Feoc}_3$ , wenn auf 1 Mol.  $\text{K}_3\text{Feic}$  1,4 Mol.  $\text{FeCl}_3$  und mehr zur Einw. gelangen. Ferner entsteht die *Verb. KFeoFei\_2Feoc\_3*, wenn das Molverhältnis gerade 1 : 1,33 ist. Bei sämtlichen anderen Molverhältnissen entstehen Gemische entweder der letzteren beiden oder von  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$  mit  $\text{KFeiFeoc}$  und  $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$ . Bei der Ferricyanwasserstoffsäure liegen die Dinge analog, nur daß statt der Kaliumverb. die entsprechenden Wasserstoffverb. auftreten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 353 bis 369. 16/9. [April.] Stuttgart.) POSNER.

K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart, *Melamazin aus Hydrazinsalz und Dicyandiamid.* Zur Darst. von *Aminoguanidinnitrat* wird ein Gemisch von 100 g Kalkstickstoff (50% Calciumcyanamid) mit 400 ccm W. und 65 g Hydrazinsulfat unter anfänglicher Eiskühlung 12 Stdn. lang auf der Mühle gemahlen und das Filtrat mit  $\text{HNO}_3$  neutralisiert; Ausbeute ca. 40 g je nach Qualität des technischen Kalkstickstoffs; F., aus A., 144°. — Bei Gelegenheit dieser Verss. fanden Vf., daß man durch Verreiben von 20 g *Dicyandiamid*, das aus Kalkstickstoff leicht zugänglich ist, mit der aus 25 g käuflichem Hydrazinhydrat beschafften Menge trockenen Hydrazinchlorhydrats und Erhitzen auf dem Sandbade, bis nach vorausgehendem Schmelzen eine starke Rk. einsetzt, die die Temp. auf 280° emportreibt, unter Entweichen von  $\text{NH}_3$  und, wenn statt des Hydrazinchlorhydrats Hydrazinsulfat gebraucht wurde, auch von Schwefelammonium, ein *Melamazin*,  $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_3\text{N}_3\text{NH}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{NH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhält; das Chlorhydrat  $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{HCl}$  ist in nicht angesäuertem, h. W. kolloidal beträchtlich l. und fällt auf Zusatz von starker  $\text{HCl}$  aus der eingeengten Lsg. aus. Die salzbildende Kraft dieses Azins ist gering;



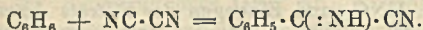
denn W. bewirkt teilweise Hydrolyse, und Ammoniak macht die Base frei; Kupfersulfat liefert graugrüne Flocken, die beim Erwärmen mit KOH braunschwarz werden; ist gegen starke SS. sehr beständig; 4,5 g des Azins werden mit 40 ccm W. und 30 ccm rauchender HCl bei 130° in 10 Stdn. nicht merklich verändert und erst nach 24-stdg. Erhitzen auf 170° zum größten Teil in CO<sub>2</sub>, Salmiak und Hydrazinchlorhydrat gespalten. Selbst durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 190° tritt nur langsam Zers. ein, deren Hauptprod. *Melamurensäure*, (CN)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)-(OH)<sub>2</sub>, ist. Durch Abdampfen mit verd. Königswasser erfolgt gleichfalls ein nur allmählicher Abbau; aus dem Rückstand wurde durch Auskochen mit stark verd. HNO<sub>3</sub> und Einengen des Filtrats *Ammelinnitrat*, C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH), NO<sub>2</sub>H, erhalten. Die Substanz steht dem Melam [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH nahe, unterscheidet sich aber von diesem durch den Eintritt zweier Azingruppen in das Molekül an Stelle von Imid und Ammoniak. Um die Azingruppen zu bestimmen, wurde die Base im Anhänggefäßchen an der Hempelbürette mit überschüssiger alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. übergossen, wobei pro Mol. fast genau 4 Atome N entweichen. Führt man die Rk. mit überschüssiger alkal. Permanganatlsg. auf dem Wasserbade zu Ende, so werden zwar die Hydrazingruppen verbrannt, aber der dem Cyanamid entstammende Teil des Moleküls geht unter teilweisem Austritt von NH<sub>3</sub> in Körper der Ammelin-Ammelidgruppe über. Aus dem alkal. Filtrat konnten gelbe Platten (aus verd. Ammoniak) von der Zus. des *Ammelids*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, isoliert werden.

In alkal. Lsg. gibt das Melamazin an der Luft unter Sauerstoffaufnahme eine intensiv blauviolette Färbung; nach dem Verdünnen mit 100000 Tln. W. ist noch Amethystfarbe sichtbar; durch reduzierende Mittel, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrosulfit und Zn-Staub, wird die Lsg. sogleich entfärbt, aber an der Luft tritt die violette Farbe alsbald wieder hervor; beim Ansäuern wird die violette, alkal. Lsg. zunächst bordeauxrot, dann allmählich farblos unter Ausscheidung hyaliner Flocken, die beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein weißes, sandiges Pulver geben; starkes NH<sub>3</sub>-Wasser liefert eine nur schwach amethystfarbige Lsg. Auf ungebeizter Baumwolle läßt sich der Farbstoff befestigen, wenn man das Gewebe mit der alkal. Lsg. trinkt und CaCl<sub>2</sub>-Lsg. zufügt; durch SS., auch Essigsäure, wird die violette Farbe korinthrot. (C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)Ba: violett-schwarzes Pulver; unl. in W.; l. in freien oder kohlen-sauren Alkalien mit violetter Farbe. (C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tl<sub>3</sub>H: tief grünblauer Nd., aus der oxydierten Lsg. von Melamazin in 3%ig. Lauge mit Thallo-sulfat in W.; l. in überschüssiger KOH mit violetter Farbe, desgleichen in KCl-Lsg. beim Erwärmen. — Verweilt die alkal. Lsg. des Melamazins namentlich in der Wärme sehr lange an der Luft, so tritt tiefer greifende Zers. ein, indem eine leuchtend braunrote Lsg. entsteht, aus der durch HCl orangefarbene Flocken ausfallen, die nach dem Trocknen ein rostbraunes Pulver liefern; auch dieses enthält wie der Farbstoff noch die Azingruppe. Mit Nitrit oder Nitrat gibt das Melamazin in konz. schwefelsaurer Lsg. eine intensiv gelbrote Farbe, die beim Erwärmen in Blau überschlägt und dann unter Gasentw. verschwindet, mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine vorübergehend rotgelbe und mit Chromsäure eine tief braunrote Farbe, die beim Erwärmen unter Entw. von N<sub>2</sub> in Grün umschlägt. — Bei der Oxydation durch den Luft-sauerstoff gehen die Hydrazogruppen wahrscheinlich in die Azogruppen über, während zwei Amidgruppen durch OH ersetzt werden, wie dies dem Übergang von Melam-Melamin-Ammelin-Ammelid entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2713—17. 23/9. [9/8.] Berlin. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

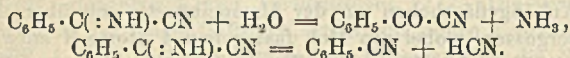
D. Vorländer, *Neue Reaktionen des Dicyans und der Acylcyanide*. I. Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid. (Mit A. Friedberg und Ch. Van der Merve.) (Vgl. MERZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 753; C. 77. 405; DESGREZ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 735; C. 95. II. 398.) Leitet



man Cyangas in eine Mischung von 50 g Bzl. und 20 g  $\text{AlCl}_3$  während 1 Stunde unter Kühlung bei Zimmertemp. und schüttelt das Reaktionsgemisch mit verd.  $\text{HCl}$ , so erhält man *Benzoylcyanid* statt des nach DESGREZ zu erwartenden *Benzylcyanids*. Letztere Verb. gewinnt man durch 4-stünd. Einleiten von Dicyan in eine sd. Mischung von 50 g Bzl. u. 10 g  $\text{AlCl}_3$  nach der Aufarbeitung mit kalter  $\text{HCl}$ . Als Hauptprod. entsteht jedoch auch in diesem Fall das Benzoylcyanid. Je tiefer man die Reaktionstemp. bei der Dicyanrk. wählt, um so mehr überwiegt das Benzoylcyanid im Verhältnis zum Benzonitril. — Man kann die Dicyanrk. in der ersten Phase als Additionsreaktion auffassen unter B. eines Nitrilimids:



Dieses gibt dann unter der Einw. der verd.  $\text{HCl}$  Benzoylcyanid und  $\text{NH}_3$  oder zerfällt in  $\text{HCN}$  und Benzonitril:



Da die Acylecyanide beim Erwärmen mit  $\text{KOH}$  leicht in Carbonsäuren unter Abspaltung von  $\text{HCN}$  übergehen, so kann man die Dicyanrk. auch zur Carboxylierung aromatischer KW-stoffe verwenden. — Die aus Cyangas, Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  entstehende dunkelbraune Lsg. scheidet ein braunes Harz aus, aus dem sich bei der Einw. von k. verd.  $\text{HCl}$  *Benzil* isolieren läßt. Diese Verb. entsteht immer als Hauptprod., wenn die mit Dicyan gesättigte Reaktionsmischung (Lsg. und Harz) 24 Stdn. oder länger stehen bleibt; das Benzoylcyanid verschwindet mit der Zeit ganz. — Die B. des Benzils wird in der Weise erklärt, daß das primäre Nitrilimid mit 1 Mol. Bzl. reagiert:



und das entstandene Diimid des Benzils durch wss.  $\text{HCl}$  zerlegt wird. — Unter den Nebenprodd. der Dicyanrk. findet sich eine blaue Verb., die in etwas größerer Menge erhalten wird, wenn man die mit Dicyan gesättigte Mischung von 50 g Bzl. und 30 g  $\text{AlCl}_3$  nach 2-stünd. Stehen bei Zimmertemp. noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $70\text{--}75^\circ$  erhitzt. Die Mischung trägt man in Eiswasser (ohne Zusatz von  $\text{HCl}$ ) ein, schüttelt mit Ä. + Aceton aus und entzieht der erhaltenen tiefblauen Lsg. die blaue Verb. durch Schütteln mit  $\text{W}$ . Die äth. Lsg. gibt neben Benzoesäure ein braunrotes Öl, das Benzonitril enthält und beim Stehen unter  $\text{HCN}$ -Entw. eine krystallinische Verb. abscheidet. Letztere wird aus Aceton in farblosen Nadeln erhalten, färbt sich bei ca.  $150^\circ$  grün und mit steigender Temp. allmählich blau und gibt bei  $188\text{--}190^\circ$  unter Zers. eine dunkelblaue Schmelze, die wahrscheinlich die anfänglich gewonnene blaue Verb. enthält; die Verb. ist ll. in A., weniger l. in Ä., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber, in der Wärme beständiger Farbe. Aus der oben erhaltenen kolloidalen, wss. Lsg. der blauen Verb. gewinnt man durch Ausfällen den Farbstoff; indigoblaue, metallisch glänzende Masse, F.  $145\text{--}148^\circ$ . Die blaue Färbung der wss. Lsg. ist bei Zimmertemp. sehr lichtbeständig, verblaßt beim Erwärmen der Lsg. Die blaue Verb. wird durch verd. oder konz.  $\text{HCl}$  und durch kochende Alkalien zerstört. Die hellgelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich beim Erwärmen rosa.

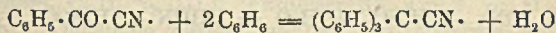
II. Einwirkung von Dicyan auf Benzolhomologe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. (Mit Ch. Van der Merve.) Das bei 6-stünd. Einleiten von Dicyan in ein Gemisch von Toluol und  $\text{AlCl}_3$  bei  $40^\circ$  erhaltene Rohöl gibt *p*-Methylbenzoylcyanid und *p*-Methylbenzonitril. — Das *p*-Methylbenzoylcyanid gibt beim Kochen mit  $\text{KOH}$  *p*-toluylsaurer K und  $\text{KCN}$  und mit Anilin *p*-Toluylsäureanilid. — Unter den beim Benzil angegebenen Bedingungen werden aus



Toluol,  $\text{AlCl}_3$  u. Dicyan *p*-Tolunitril, *p*-Toluylsäure u. *p,p*-Dimethylbenzil erhalten. — *p,p*-Dimethylbenzilsäure aus Tölil schmilzt bei  $131^\circ$ . — Das Äthylbenzol nimmt bei den  $\text{AlCl}_3$ -Synthesen sowohl dem Bzl. als auch dem Toluol gegenüber eine Sonderstellung ein. Es gleicht bei der HCN-Rk. (nach GATTERMANN) mehr dem Bzl. als dem Toluol, während diese Beziehungen bei der Dicyanrk. und bei der Rk. mit Säurechloriden, bezw. Acylycyanid nach den Verss. der Vf. fast nicht hervortreten. Das Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht mit Benzoylchlorid zu *p*-Äthylbenzophenon, etwas schwerer mit Acetylchlorid zu *p*-Äthylacetophenon in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  kondensieren, gibt aber mit HCN u.  $\text{AlCl}_3$  kaum eine Spur von *p*-Äthylbenzaldehyd. — Bei der Umsetzung von Dicyan mit Äthylbenzol und  $\text{AlCl}_3$  läßt sich das Äthylbenzoylcyanid zwar als *p*-Äthylbenzanilid nachweisen, doch nicht isolieren. In der Hauptsache entsteht ein nicht unzers. destillierendes Öl neben *p*-Äthylbenzonitril und *p*-Äthylbenzoesäure. An Stelle des Diäthylbenzils entsteht ein hellgelber, bei ca.  $185^\circ$  schm. Körper. — Biphenyl weist bei der Dicyanrk. ähnliche Schwierigkeiten wie das Äthylbenzol auf. Die B. von *p*-Phenylbenzoylcyanid ließ sich nachweisen. Diphenylbenzil konnte nicht isoliert werden.

III. Phenoläther, Dicyan und  $\text{AlCl}_3$ . (Mit L. Rosenthal.) *p*-Äthoxybenzoylcyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Bei 10—15-stünd. Stehen des Reaktionsgemisches, das man beim 4—5-stünd. Einleiten von Dicyan u. HCl in eine mit  $\text{AlCl}_3$  versetzte Lsg. von Phenetol in  $\text{CS}_2$  erhält, oder beim Erhitzen von *p*-Äthoxybenzoylchlorid mit Quecksilbercyanid auf  $125$ — $130^\circ$ . Prismatische Tafeln aus  $\text{CS}_2$ , F.  $43^\circ$ ; ll. in Ä., Chlf., Bzl. Gibt beim Kochen mit verd. HCl *p*-Äthoxybenzoesäure und HCN, beim Schmelzen mit Anilin *p*-Äthoxybenzanilid. — *p*-Äthoxyphenylglyoxylsäure. Aus dem Cyanid mittels rauchender HCl im geschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temp. Wasserhaltige Prismen aus Ä., F.  $52^\circ$ ; wasserfreie Krystalle aus Benzol, F.  $125^\circ$  (Zers.). Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. Gibt mit Phenylhydrazin eine Phenylhydrazonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$  [gelbe Nadeln aus A., F.  $153^\circ$  (Zers.)], mit Hydrazin eine Azincarbonsäure (gelbe Nadeln aus A.; F.  $173$ — $176^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung u. Übergang in das Diäthoxybenzalazin) und mit Hydroxylamin eine bei  $152$ — $154^\circ$  (Zers.) schm. Säure. — *p,p'*-Diäthoxybenzil,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . In das wie oben hergestellte Reaktionsgemisch leitet man nach Zusatz von weiterem  $\text{AlCl}_3$  4 Stdn. lang Dicyan und HCl ein und läßt das Gemisch 3—4 Tage stehen. Prismen aus Ä. + A., F.  $149^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot. — Osazon. Gelbe Tafeln, F.  $171^\circ$ ; färbt sich an Luft und Licht gelbrot, beim Erhitzen wieder hellgelb. — *p,p'*-Diäthoxybenzilsäure. Aus dem Diäthoxybenzil mittels wss.-alkoh. KOH auf dem Wasserbade. Prismen aus W., F.  $202^\circ$ ; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe. — *p*-Methoxybenzoylcyanid (MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 190; C. 1909. I. 527). Beim Einleiten von Dicyan u. HCl in eine mit  $\text{AlCl}_3$  versetzte Lsg. von Anisol in  $\text{CS}_2$  bei  $0^\circ$ , bezw.  $16$ — $19^\circ$  oder aus Anissäurechlorid und Quecksilbercyanid bei  $125$ — $130^\circ$ . Nadeln aus PAe., F.  $60^\circ$ ; wird beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in Anissäure übergeführt.

IV. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzol und  $\text{AlCl}_3$ . (Mit M. E. Huth und Ch. Van der Merve.) Bei der Umsetzung von Benzoylcyanid mit Benzol u.  $\text{AlCl}_3$  entsteht kein Benzil. Die Rk. nimmt einen völlig abweichenden u. je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Verlauf. Bei Zimmertemp. entsteht das von W. WISLICENUS u. RUSZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2727; C. 1910. II. 1611) beschriebene 9-Cyanfluoren (Nitril der Diphenylnessigsäure), bisweilen neben Benzil und einer bei  $210$  u.  $215^\circ$  (Zers.) schmelzenden Verb. In der Wärme wird unter den unten angegebenen Bedingungen Triphenylacetonitril erhalten:



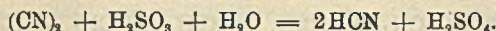
Bemerkenswert ist, daß  $\text{AlCl}_3$  eine Kondensation unter Wasserabspaltung aus



carbonylhaltigen Verbb. hervorruft. — *Benzoylcyanid* wird zweckmäßig aus 1 Gewichtsteil Benzoylchlorid u. 1½ Teil Quecksilbercyanid dargestellt. — *Diphenylessigsäurenitril*,  $C_{14}H_9N$ . Beim Einleiten von HCl in eine mit  $AlCl_3$  versetzte Lsg. des Cyanids in Bzl. bei 20–30°. — *Triphenylacetnitril*,  $C_{30}H_{15}N$  (O. u. F. FISCHER, LIEBIGS Ann. 194. 260; C. 79. 118). Man trägt  $AlCl_3$  in eine Lsg. von Benzoylcyanid in Bzl. +  $CS_2$  ein und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade. Prismatische Krystalle oder kleine Tafeln aus A.; monokline Tafeln aus Aceton; wl. in PAe., leichter l. in Bzl., A. und Ä., ll. in Aceton.

V. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzolhomologe und auf Phenoläther bei Gegenwart von  $AlCl_3$ . (Mit Ch. Van der Merve und M. von Bodecker). Die Kondensation von Benzoylcyanid mit Toluol u. Phenoläthern verläuft glatter als mit Bzl. und führt ausschließlich zu Triarylacetonitrilen. Auch Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht kondensieren. — *Di-p-tolylphenylacetnitril*,  $C_{22}H_{19}N$ . Aus Toluol, Benzoylcyanid und  $AlCl_3$  unter Eiskühlung oder aus Di-p-tolylphenylmethylchlorid und Quecksilbercyanid bei 140–150°. Tafeln aus Aceton + wenig W. oder aus h. Ä., F. 132–133°; gibt mit Na in sd. A. das von KLEGL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 84; C. 1905. II. 441) beschriebene Di-p-tolylphenylmethan und NaCN. — *Di-p-äthyltriphenylacetnitril*,  $C_{24}H_{23}N$ . Aus Äthylbenzol, Benzoylcyanid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Tafeln aus Aceton und W., F. 111 bis 112°; spaltet mit Na + A. Cyannatrium ab. — *Di-p-anisylphenylacetnitril*,  $C_{22}H_{19}O_2N$ . Aus Benzoylcyanid, Anisol u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$  oder in sehr geringer Menge aus  $Hg(CN)_2$  und p-Dianisylphenylchloromethan bei 150°. Stäbchen aus Methylalkohol, F. 98°, meist ll., weniger l. in Eg.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe. Wird durch schm. KOH in Benzoessäure, Anissäure und  $NH_3$  gespalten. Gibt mit rauchender HCl bei 200° Phenol, Anissäure,  $NH_3$  und einen roten, alkaliuml., amorphen Farbstoff. Liefert mit Na in sd. A. Cyannatrium und das von v. BAËYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1200; C. 1902. I. 1004) beschriebene Dianisylphenylmethan. — *p-Dioxytriphenylacetnitril*,  $C_{30}H_{15}O_2N$ . Beim Kochen des eben beschriebenen Nitrils mit HJ (D. 1,7). Sechsseitige Blättchen aus Ä. + Lg., F. 202°; ll. in A., Aceton und Ä., etwas l. in W., swl. in PAe. und Bzl.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe; spaltet mit Na in sd. A. NaCN ab. Gibt mit Dimethylsulfat in Alkallilauge Dianisylphenylacetnitril. — *Diacetylverb.*,  $C_{24}H_{19}O_2N$ . Aus dem Nitril, Acetanhydrid und Na-Acetat. Blättchen aus Methylalkohol, F. 130°. — Bei 2–3-tägigem Kochen des Dianisylnitrils mit HJ und rotem P entsteht die von BISTRZYCKI u. FLATAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 125; C. 97. I. 376) beschriebene *p-Oxydiphenylessigsäure*,  $C_{14}H_{11}O_3$ . Prismatische Krystalle aus W., F. 172 bis 173°. — *Methylester*, Öl. — *Äthylester*,  $C_{16}H_{16}O_3$ . Prismen aus  $CS_2$ , F. 92°. — *p-Anisylldiphenylacetnitril*,  $C_{21}H_{17}ON$ . Aus Anisoylcyanid, Bzl. und  $AlCl_3$  bei 0°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 137°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. — *Di-p-phenetylphenylacetnitril*,  $C_{24}H_{21}O_2N$ . Aus Benzoylcyanid, Phenetol und  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Prismen aus A., F. 120°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe. Gibt beim Kochen mit HJ dieselben Spaltungsprodd. wie das Dianisylphenylacetnitril.

VI. Einwirkung von Dicyan auf schweflige Säure. Die Unters. von WALLIS (LIEBIGS Ann. 345. 353; C. 1906. I. 1781) gaben Veranlassung, die Titration von Dicyan mittels Thiosulfat oder schwefliger S. zu versuchen. Die Verss. mit Thiosulfat verliefen ergebnislos. Auch mit schwefliger Säure wurde kein brauchbares Resultat erhalten. — Bei der Rk. zwischen schwefliger Säure und Dicyan geht die erstere in Schwefelsäure, das letztere in Blausäure über. Bei Luftabschluß verläuft die Rk. nach der Gleichung:



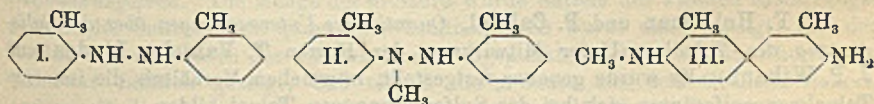
Die Umsetzung tritt nur allmählich ein. Bei längerer Reaktionsdauer zeigen



sich aber Nebenerscheinungen, bei denen Dicyan und Blausäure Veränderungen erleiden — Vorlesungsversuch zur Demonstration der Bildung von Blausäure aus den Elementen. Man benutzt den gleichen App. wie bei der Acetylen-synthese nach BERTHELOT, doch leitet man außer H aus einem zweiten Gasometer gleichzeitig N zum Flammenbogen. Die entweichende Blausäure enthält kein Dicyan; sie wird in reiner NaOH aufgefangen u. als Berliner Blau oder als Cyansilber nachgewiesen. Die Blausäure bildet sich durch Einw. von N auf primär entstehendes Acetylen und nicht aus Dicyan u. H. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2455—76. 23/9. [2/8.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. RASSOW, *Studien über Hydrazoverbindungen. VII. Über Methylhydrazo-toluol, Methyltolidin und Äthylbenzidin.* (Gemeinsam mit ARNO BECKER.) (Fortsetzung von S. 1024.) Es ist bekannt, daß das Imidwasserstoffatom im Monomethyl-o-toluidin,  $C_6H_4(CH_3)NHCH_3$ , eine außerordentlich geringe Reaktionsfähigkeit zeigt, was auf eine Schutzwirkung durch das o-ständige Alkyl zurückzuführen ist. Die vorliegende Arbeit bringt weitere Belege für diesen Einfluß o-ständiger Alkylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit des an benachbarten Stickstoff gebundenen Wasserstoffs. Während sich Hydrazobenzol, wie kürzlich (l. c.) gezeigt worden ist, leicht in Methylhydrazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , überführen läßt, verläuft die analoge Methylierung des *Hydrazo-o-toluols* (I.) sehr viel schlechter. Andererseits verläuft die Umlagerung des entstehenden *Methylhydrazo-o-toluols* (II.) zum *Monomethyltolidin* (III.) außerordentlich glatt, d. h. die in p-Stellung zur Methylaminogruppe stehenden Wasserstoffatome erweisen sich, wie zu erwarten war, als besonders reaktionsfähig. Bei der Einw. von salpetriger S. auf Monomethyltolidin wird zunächst die primäre  $NH_2$ -Gruppe glatt diazotiert und dann langsam die sekundäre NH-Gruppe nitrosiert. Das o-Methyl verzögert also die Nitrosierung des sekundären Stickstoffs, vermag sie aber nicht ganz zu verhindern. Die erhaltenen Diazoniumsalze lassen sich in üblicher Weise zu *Azofarbstoffen* kuppeln, die nicht sehr farbkraftig sind, aber mit Benzoldiazoniumchlorid farbkraftige *Disazofarbstoffe* liefern, indem wahrscheinlich in o-Stellung zur  $CH_3 \cdot NH$ -Gruppe erneute Kupplung stattfindet.

Es wurde noch versucht, die Alkylierung des *Hydrazobenzols* mit anderen Mitteln als Dimethylsulfat zu erreichen. Eine andersartige Methylierung gelang nicht. Bei der Einw. von Äthylsulfat trat wohl in geringem Maße Äthylierung ein, doch konnte nicht das *Monoäthylhydrazobenzol*, sondern nur dessen Umlagerungsprod. *Monoäthylbenzidin* erhalten werden. Vf. macht auf die starke Giftigkeit des *Äthylsulfats* aufmerksam.



Experimentelles. *Azo-o-toluol*. Darst. aus o-Nitrotoluol mit alkal. Zinnchlorürlsg. — *Hydrazo-o-toluol* (I.). Darst. aus Azo-o-toluol mit Zinkstaub u. Alkali in A., F. 156° (nicht wie früher angegeben 165°). — *Monomethylhydrazo-o-toluol*,  $C_{15}H_{18}N_2$  (II.). Aus Hydrazo-o-toluol in Bzl. beim Kochen mit Magnesiumoxyd und Dimethylsulfat. Farblose, rhombische Tafeln aus Lg., F. 84°, zll. in Bzl., Ä. u. A. Lagert sich in alkoh. Lsg. beim Eintropfen von starker Salzsäure unter Kühlung um in *Methyltolidin*,  $C_{15}H_{18}N_2$  (III.). Farbloser Nd. aus A. + W., F. 85°, swl. in W. Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft blaugrün. —  $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ . Farblose Krystalle. Zers. sich bei 260—280°, ll. in W. —  $C_{15}H_{18}N_2, H_3PtCl_6$ . Gelb-



brauner Nd. Zersetzlich. — Pikrat,  $C_{15}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ . Gelbe mkr. Nadelchen aus W. Zers. sich bei 184—186°, l. in W., Ä. und A. — *Dibenzoylmethyltolidin*,  $C_{29}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)N(CH_3)CO \cdot C_6H_5$ . Mkr. Nadelehen aus PAe., F. 156°, l. in A. und Bzl., unl. in Ä., unl. in verd. SS. — *Salicylaldehydmethyltolidin*,  $C_{22}H_{16}ON_2 = CH_2NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)N : CH \cdot C_6H_4OH$ . Aus Methyltolidin u. Salicylaldehyd. Nadeln aus Lg., F. 120°, l. in verd.  $H_2SO_4$ . — *Monomethyl-o-tolidinazo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{25}H_{23}ON_3 = CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6OH$ . Aus Methyltolidin durch Diazotierung mit 1 Mol. Nitrit und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol. Schwarzerote Krystalle aus A., F. 90—92°, l. in konz. Säuren. — *Monomethylnitroso-o-tolidinazo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{22}H_{22}O_2N_4 = CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6OH$ . Analog mit 2 Mol. Nitrit. Dunkelrote Krystalle aus A., F. 173°, unl. in konz. Salzsäure. Liefert mit alkoh. Salzsäure vorstehenden Farbstoff. — *Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin*,  $C_{33}H_{28}N_4 = CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ . Aus Methyltolidin durch Diazotierung mit 1 Mol. Nitrit und Kupplung mit Dimethyltolidin. Dunkelbraune Krystalle aus PAe. Zers. sich gegen 100°. — Chlorhydrat. Dunkelrotes Pulver. — *Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin*,  $C_{33}H_{28}ON_5 = CH_2 \cdot N(NO)C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Analog mit 2 Mol. Nitrit. Rötlichgelbe, trikline, fast rechtwinklige Prismen aus Aceton. Pleochroitisch, F. 160°. Violett l. in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. Liefert beim Kochen mit alkoh. HCl vorstehenden Farbstoff. — *Monomethyl-o-tolidinazo- $\beta$ -naphtholdisulfosaures Natrium*,  $C_{25}H_{21}O_7S_2Na_2$ . Aus Methyltolidin durch Diazotierung mit 1 Mol. Nitrit u. Kupplung mit R-Salz. Nd. unl. in W. und SS. Hat keinen scharfen F. — *Disazofarbstoff*,  $C_{22}H_{30}N_6 = CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(N : NC_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3)N : NC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Aus Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin u. Benzoldiazoniumchlorid. Brauner Nd. aus A. + PAe. Zers. sich bei 180—190°, zwl. in W. — *Disazofarbstoff*,  $C_{31}H_{25}O_7N_5S_2Na_2 = CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)(N : NC_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3)N : NC_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$ . Aus monomethyl-o-tolidinazo- $\beta$ -naphtholdisulfosaurem Natrium mit Benzoldiazoniumchlorid. Schwarzer Nd. Zers. sich gegen 250°, l. in Wasser. — *Disazofarbstoff* aus Methyl-o-tolidinazo- $\beta$ -naphtholdisulfosäure mit diazotierter Sulfanilsäure. Tiefblauvioletter Nd. Die Färbeverss. zeigen, daß die Einführung einer zweiten Diazogruppe in die Monomethyl-o-tolidinazofarbstoffe eine bedeutende Erhöhung der Farbkraft und eine Verschiebung der Nuance nach Blau verursacht. — *Hydrazobenzol* liefert mit Äthylsulfat u. Magnesiumoxyd in Bzl. neben Azobenzol nur wenig *Monoäthylbenzidin*,  $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_2H_5$ . Blättchen aus W., F. 73—74°. Gibt kein schwerlösliches Sulfat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 329—51. 16/9. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ. Technol. Abteil.)

POSNER.

A. F. Holleman und P. Caland, *Quantitative Untersuchungen über die Sulfonierung des Toluols*. (Unter Mitwirkung der Herren T. Van der Linden und J. P. Wibaut.) Es wurde genauer festgestellt, in welchem Verhältnis die isomeren Toluolmonosulfosäuren sich bei der Sulfonierung von Toluol bilden.

*Darst. der Toluolmonosulfosäuren in reinem Zustand*. Man setzt nach Ablauf der Rk. zum Sulfonierungsgemisch nach LANGE (FRIEDLÄNDER III) eine bestimmte Menge W. hinzu. Hierdurch krystallisiert die p-Säure größtenteils aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man die o-Säure rein mittels des Ba-Salzes, welches in Körnern krystallisiert und wl. ist in k. W. (in 26 Tln.), während das Ba-Salz der p-Säure in Nadeln krystallisiert und ll. ist in (4,8 Tln.) W.; man krystallisiert solange um, als sich noch Nadeln zeigen. Schließlich wird das Salz in das K-Salz umgewandelt, und dieses in Sulfochlorid. Aus dem Erstarrungspunkt des Salzes wird die Reinheit festgestellt. Für die Gewinnung der reinen p-Toluolsulfosäure kocht



man das reine dest. Sulfochlorid mit W. und entfernt die HCl durch mehrmaliges Eindampfen der Fl. Aus dem Gemisch der Ba-Salze des rohen Sulfonierungsprod. gewinnt man sie so, daß man die durch Eindampfen erhaltene Krystallmasse mit k. W. digeriert, wobei das langsam in Lsg. gehende o-Salz zurückbleibt. Die m-Toluolsulfosäure wurde aus m-Thiokresol und 5%<sub>ig</sub>. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. auf dem Wasserbad dargestellt. Die Kontrolle erfolgte durch Best. des F. des Sulfochlorids und *Sulfamids* (108°).

*Ternäre Schmelzfigur der drei isomeren Toluolsulfochloride.* Zur Darst. der Sulfochloride aus den Sulfosäuren wurde die Methode von HOLLEMAN und POLAK (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 416; C. 1911. I. 479) angewendet. Ebenso erwies sich nach POLAKs Beispiel die Best. der Schmelzfigur der Sulfochloride als die geeignetste Methode zur Kenntnis der Zus. des Sulfonierungsprod. Es wurden demgemäß die binäre Schmelzkurve o- + p-Toluolsulfochlorid (Anfangs- und Enderstarrungspunkte) u. die eutektische Kurve bestimmt, welche das binäre Eutektikum ortho-para mit dem ternären Eutektikum verbindet. — *p-Toluolsulfochlorid*, *Erstarrungspunkt* 66,7°, *o-Toluolsulfochlorid* 10,0°. — Desgleichen wurde der zweite Erstarrungspunkt der Gemische von o- und m-Verb. bestimmt, nachdem beim Anfungerstarrungspunkt die p-Verb. aus dem ternären Gemisch auskrystallisiert war. Die eutektische Kurve hat einen ziemlich flachen Verlauf, 1° entspricht im Mittel 2,7% m-Verb.; auf der binären Kurve an der p-Seite dagegen etwa 2% o-Verb.

*Sulfonierungen mit Schwefelsäure.* Vom reinen Gemisch der Sulfochloride wurde die Zus. durch Best. des ersten und des zweiten Erstarrungspunktes festgestellt. Mit der Temperatur steigt der Gehalt an p- und m-Toluolsulfosäure an, der Gehalt der o-Säure sinkt; bei 75° etwa ist das Maximum an p-Säure erreicht. Ein Einfluß der Konzentration der Säure existiert nicht, dagegen zeigt sich deutlich ein Einfluß der Menge der Säure. Sind die Gewichtsverhältnisse von Toluol und S. 1 : 1 oder 1 : 2, so wird nicht das gesamte Toluol sulfoniert; bei 100° und Anwendung von 96%<sub>ig</sub>. S. ist die Endkonzentration von Schwefelsäure + W. 18,8%<sub>ig</sub>, bei 100%<sub>ig</sub>. S. 19,6%<sub>ig</sub>, im Mittel 1 Mol. H<sub>2</sub>O auf 0,83 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; bei Anwendung von 6 Gewichtsteilen S. auf 1 Gewichtsteil Toluol löste sich das gesamte Toluol auf, ausgenommen bei 0°; bei Anwendung von weniger Schwefelsäure ist bei allen Temp. der Prozentgehalt an p-Säure einige Prozente höher, als bei Anwendung von mehr S.; ein sehr großer Überschuß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt bei 0° erheblich weniger p-Säure, hat bei 35° keinen Einfluß u. erhöht bei 75 u. 100° die Menge der p-Säure; anscheinend kann der die B. der o-Säure beschleunigende Einfluß der großen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch die höhere Temp. kompensiert, ja sogar überkompensiert werden.

*Näherer und endgültiger Beweis für die Anwesenheit von m-Toluolsulfosäure im Sulfonierungsprod.* Die Menge der m-Säure wurde mittels des zweiten Erstarrungspunktes der Sulfochloride quantitativ bestimmt. Es wurde dann gezeigt, daß der Einfluß auf die Kurve der zweiten Erstarrungspunkte nur von m-Säure herrührte, und zwar dadurch gezeigt, daß einmal die m-Säure aus dem Gemisch isoliert, andererseits bewiesen wurde, daß das Gemisch der Sulfochloride keine Fremdstoffe (Phosphorverbb., Disulfosäuren, Benzol- oder Xylolsulfosäuren) enthielt. Auch wurde die m-Säure in der Form ihres Amids isoliert. Die Best. der *Löslichkeit der reinen Amide der drei Toluolsulfosäuren* ergab, daß das m-Amid in W. viel löslicher ist als die beiden anderen (o 1,624 g, m 7,812 g, p 3,156 g pro 1 Lsg.). Noch größer und von den anderen Amiden noch mehr abweichend ist die Löslichkeit des m-Amids in Chlf. Durch mehrfaches Digerieren des Amidgemisches mit so viel W. von 25°, als zur Lsg. des m-Amids notwendig ist und Ausschütteln der Lsg. mit Chlf. konnte das m-Amid rein aus dem Gemisch isoliert werden.

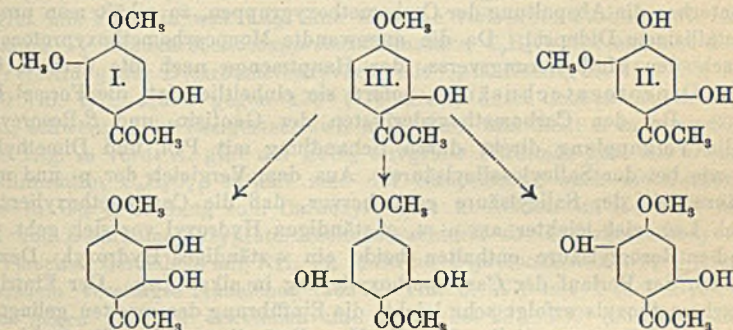
Die zwei Substitutionstypen im monosubstituierten Bzl. hat HOLLEMAN (vgl.







Wärme, bei kurzer oder längerer Einw., in Ggw. von Eisensalzen usw.) stets den *4-Methyläther des 2,4,5-Trioxyacetophenons*,  $C_9H_{10}O_4$ , d. h. entsprechend der allgemeinen Regel war auch in diesem Falle das neue Phenolhydroxyl in p-Stellung zu der bereits im Molekül vorhandenen Phenolgruppe getreten. Mit Dimethylsulfat liefert die Verb.  $C_9H_{10}O_4$  neben dem *Dimethyläther*,  $C_{10}H_{12}O_4$ , F. 114—115°, den u. a. bereits von BARGELLINI und AVRUTIN (Gazz. chim. ital. 40. II. 342; C. 1911. I. 216) beschriebenen *Trimethyläther des 2,4,5-Trioxyacetophenons*, F. 101 bis 102°. Der Verb., F. 114—115°, dürfte die Formel I. des *4,5-Dimethyläthers des 2,4,5-Trioxyacetophenons* zukommen, da die Hydroxyle in o-Stellung zu den Seitenketten sich am schwersten esterifizieren lassen. Die Verseifung des 2,4,5-Trimethoxyacetophenons, das aus dem Oxyhydrochinontrimethyläther gewonnen war, in essigsaurer Lsg. mit HBr nach STÖRMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 321; C. 1908. I. 821) führte zum *5-Methyläther des 2,4,5-Trioxyacetophenons* (Formel II.), F. 166°, gemäß den Beobachtungen von STÖRMER, nach dem die Dimethylgruppen in o- und p-Stellung zu den Seitenketten leicht, die in m-Stellung dagegen schwer verseift werden. Gegen  $Na_2O_2$  ist Päonol (Formel III.) in alkal. Lsg. beständig, mit  $H_2O_2$  scheint es in essigsaurer Lsg. ein Gemisch aller drei theoretisch möglichen 4-Methyläther zu liefern, gemäß dem Schema:

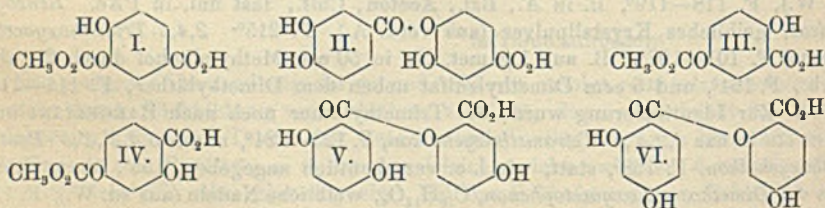


Experimenteller Teil. Das aus Resacetophenon in alkal. Lsg. durch Dimethylsulfat bereitete *4-Methoxy-2-oxyacetophenon*, F. 50°, wurde (10 g) in 26 g NaOH in 200 ccm W. mit 1 g  $FeSO_4$  in 10 ccm W. und 35 g Kaliumpersulfat in 250 ccm W. behandelt. Das so erhaltene *4-Methoxy-2,5-dioxyacetophenon* (Ausbeute 2 g),  $C_9H_{10}O_4$ , bildet gelbliche Blättchen (aus sd. W.), F. 164°, ll. in A. und Essigsäure, l. in w. Bzl., Aceton, Chlf.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit Gelbfärbung; die wss. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine Rotfärbung. *Acetylprod.*,  $C_{13}H_{14}O_6$ , weiße Nadelchen (aus sd. W.), F. 118—119°, ll. in A., Bzl., Aceton, Chlf., fast unl. in PAe. *Benzoylderivat*, gelbliches Krystallpulver (aus verd. A.), F. 215°. *2,4,5-Trimethoxyacetophenon*, F. 101—102°. B. aus 1 g met. Na in 50 ccm Methylalkohol durch 2 g der Verb., F. 164°, und 5 ccm Dimethylsulfat neben dem Dimethyläther, F. 114—115° (s. u.). Zur Identifizierung wurde der Trimethyläther noch nach BARGELLINI und AVRUTIN in das *4,2,4',5'-Tetramethoxychalkon*, F. 123—124°, u. das *3,4,2',4',5'-Pentamethoxychalkon*, F. 158°, statt, wie i. c. versehentlich angegeben, 155°, übergeführt. Das *4,5-Dimethoxy-2-oxyacetophenon*,  $C_{10}H_{12}O_4$ , weißliche Nadeln (aus sd. W.), F. 114 bis 115°, ll. in A., Bzl., Aceton (die wss. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  grün), liefert in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat den Trimethyläther, F. 101—102°. *Acetylprod. des Dimethyläthers*,  $C_{12}H_{14}O_6$ , weiße Nadelchen (aus gleichen Tln. sd. A. + W.), F. 146 bis 147°, wl. in W., leichter l. in A., Bzl., Aceton u. Chlf. Mit Anisaldehyd (1 g) bildet 4,5-Dimethoxy-2-oxyacetophenon (1,3 g) in 10 ccm A. u. 3 ccm 45%ig. KOH das *4,4',5'-Trimethoxy-2'-oxychalkon*, rote Nadelchen (aus verd. A.), F. 130°, ll. in



A. und Bzl. 1. in konz.  $H_2SO_4$  mit Gelbfärbung. Bei der Verseifung des 2,4,5-Trimethoxyacetophenons (3,6 g) in 15 cem Essigsäure mit 20 cem  $HBr$ , D. 1,47, wurde das isomere 2,4-Dioxy-5-methoxyacetophenon,  $C_9H_{10}O_4$ , gelbliche Nadelchen (aus sd. W.), F. 166°, erhalten; ihre wss. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  rot. *Acetylprodukt*,  $C_{13}H_{14}O_6$ , lange, weiße Nadeln (aus sd. W.), F. 127–123°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 118–24. 6/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTM-Cöthen.

Emil Fischer und Karl Freudenberg, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen*. V. (IV. vgl. LIEBIGS Ann. 372. 32; C. 1910. I. 1517.) Die Methode der Verkuppelung der Phenolcarbonsäuren mit Hilfe der Carbomethoxyverb., bzw. ihrer Chloride, haben die Vff. benutzt, um die *Didepside der wichtigsten Dioxy- und Trioxybenzoesäuren* darzustellen. Sie erhielten eine gut krystallisierte Digallussäure von der richtigen Zus., die sich von dem früheren Präparat (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2890; C. 1908. II. 1428) durch geringere Löslichkeit unterscheidet und zweifellos die erste reine Digallussäure ist. — Bei der Protocatechusäure gelingt die Darst. der Monocarbomethoxyverb. ebenfalls durch partielle Verseifung der Dicarbomethoxyverb. Kuppelt man die Monoverb. mit dem Chlorid der Dicarbomethoxyprotocatechusäure und bewirkt hinterher die Abspaltung der Carbomethoxygruppen, so erhält man unschwer das krystallisierte Didepsid. Da die angewandte Monocarbomethoxyprotocatechusäure nach den Methylierungsverss. der Hauptmenge nach die Verb. I. ist, so dürfte der Diprotocatechusäure, sofern sie einheitlich ist, die Formel II. zukommen. — Bei den Carbomethoxyderivaten der Gentisin- und  $\beta$ -Resorcyssäure gelang die Verkuppelung direkt durch Behandlung mit  $PCl_5$  und Dimethylanilin (ähnlich wie bei der Salicylosalicylsäure). Aus dem Vergleich der p- und m-Oxybenzoesäure mit der Salicylsäure geht hervor, daß die Carbomethoxylierung in wss.-alkal. Lsg. viel leichter am p- u. m-ständigen Hydroxyl vor sich geht. Gentisin- und m-Resorecylsäure enthalten beide ein o-ständiges Hydroxyl. Dem entspricht auch der Verlauf der Carbomethoxylierung in alkal. Lsg. Der Eintritt des ersten Carbomethoxyls erfolgt sehr leicht; die Einführung des zweiten gelingt zwar auch in alkal. Lösung partiell, aber die Vervollständigung der Rk. ist dort viel schwerer als bei der Protocatechu- oder Gallussäure, selbst bei mehrfacher Einw. von Chlorkohlensäureester. Es scheint den Vff. deshalb der Schluß zulässig, daß die Monocarbomethoxyverb. die Struktur III. und IV. haben. Aus der Synthese ergeben sich weiter für die Dipepside Digentisinsäure und Di- $\beta$ -resorecylsäure mit großer Wahrscheinlichkeit die Formeln V. u. VI. (Bei der der  $\beta$ -Resorecylsäure so ähnlich konstituierten Orsellinsäure gelingt dagegen die vollständige Carbomethoxylierung ohne Schwierigkeit.)



Die Verwendung der Carbomethoxyverb. für die Synthese der Depside hat demnach einen eindeutigen Verlauf der Rk. und damit eine leichtere Gewinnung von krystallisierten Prodd. zur Folge. Die vier neuen Depside geben sämtlich Eisenchloridfärbungen, fällen Leimlsg. und Chininacetatlsg. und nähern sich so den Gerbsäuren. Die hier beschriebenen Methoden können wohl auch bei der späteren



Synthese der Gerbstoffe Verwendung finden. — Eine Anzahl noch dargestellter Depside wird zum Schluß aufgezählt.

*Dicarbomethoxydigentisinsäure*,  $C_{18}H_{14}O_{11}$ ; aus Monocarbomethoxygentisinsäure, Dimethylanilin, Bzl. und  $PCl_5$ ; biegsame Nadeln (aus Bzl.); F. 166—167° (korr.); ll. in k. Aceton, l. in k. A., Eg., Chlf. u. Essigester, wl. in Ä.; die alkoh. Lsg. färbt sich durch wenig  $FeCl_3$  tiefrot, die wss. blaßrot; gibt im H-Strom mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $NH_3$  und  $H_2SO_4$  *Digentisinsäure*,  $C_{14}H_{10}O_7$  (V.); Nadelchen bei raschem Abkühlen, mkr., flächenreiche Formen bei langsamem (aus 20 Tln. h. W.) mit 1 Mol. Krystallwasser; schm. bei 208—209° (korr.) zu einer gelblichen Fl.; l. in über 900 Tln. W. von 0° (Gentisinsäure braucht 120 Tle. von 0°); gibt in wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine bald verschwindende blaue Färbung, dann einen mißfarbigen Nd. — *Dicarbomethoxydi-β-resorcylsäure*,  $C_{18}H_{14}O_4$ ; aus Monocarbomethoxy-β-resorcylsäure,  $PCl_5$ , Bzl. und Dimethylanilin; Krystalle (aus 30 Tln. h. Bzl.); F. 163—164° (korr.); ll. in Aceton und Essigester, l. in k. Chlf. und A., wl. in Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine stark rote Färbung; gibt (aus Bzl. umkrystallisiert!) im H-Strom mit  $NH_3$  und  $HCl$  *Di-β-resorcylsäure*,  $C_{14}H_{10}O_7$  (VI.); mkr. Nadelchen (aus h. W.); bildet anscheinend verschiedene Hydrate, schm. unscharf unter Schäumen u. Braunfärbung gegen 210° (215° korr.); ll. in A., Aceton und Essigester; l. in Ä., swl. in Bzl. u. Lg.; gibt mit  $FeCl_3$  in wss. Lsg. eine ähnliche violettrote Färbung wie die β-Resorcylsäure. — *Monocarbomethoxyprotocatechusäure*,  $C_9H_8O_6$  (I.); entsteht durch partielle Verseifung der Dicarbomethoxyverb. mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $NaOH$  bei 15—18°; Krystalle (aus 10 Tln. W.); schm. gegen 173° (176° korr.) unter Schäumen; ll. in A. und Aceton, schwerer l. in Essigester, swl. in h. Chlf. und Bzl.; l. in etwa 60 Tln. h. Ä.; die Lsg. in verd. A. gibt mit  $FeCl_3$  olivgrüne Färbung; gibt mit Diazomethan Isovanillinsäure,  $C_8H_8O_4$ , enthält also der Hauptmenge nach die Carbomethoxygruppe in der m-Stellung zum Carboxyl; gibt in Aceton im H-Strom mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $NaOH$  und Dicarbomethoxyprotocatechusäurechlorid die Dicarbomethoxyverb. und beim Verseifen derselben mit  $NH_3$  im H-Strom *Diprotocatechusäure*,  $C_{14}H_{10}O_7$  (II.); zu Büscheln vereinigte Nadelchen (aus 40 Tln. h. W.) mit 1 Mol.  $H_2O$ ; beginnt trocken gegen 230° zu erweichen und schm. bei 237—239° (korr.) zu einer hellbraunen Fl.; l. in etwa 2500 Tln. W. von Zimmertemp., ll. in Aceton und Methylalkohol, weniger l. in Essigester und Ä.; gibt in wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine ähnliche blaugrüne Färbung wie die Protocatechusäure.

*Dicarbomethoxygallussäure*,  $C_{11}H_{10}O_9$ ; die Darst. aus Tricarbomethoxygallussäure wurde etwas abgeändert; langgestreckte, an den Ecken abgerundete Blättchen; beginnt gegen 165° zu sintern u. ist gegen 177° (180° korr.) unter Gasentw. völlig geschmolzen; gibt im H-Strom in Aceton mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $NaOH$ , Tricarbomethoxygallolylchlorid und  $NH_3$  *Digallussäure*,  $C_{14}H_{10}O_9$ ; feine Nadeln (aus h. W.); schm. gegen 275° (korr. 282°); l. in ungefähr 950 Tln. W. von 22—23° (Löslichkeit der Gallussäure in 80 Tln.); ll. in Methylalkohol, l. in A. u. Aceton; l. in ungefähr 350 Tln. Essigester und in etwa 2000 Tln. Ä. von 23—25°; die wss. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  blauschwarze Färbung. (LIEBIGS Ann. 384. 225—44. 5/10. [2/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Thomas Campbell James, *Die β-Chlorzimtsäuren*. Bei der Addition von  $HCl$  an Phenylpropionsäure oder bei Einw. von  $PCl_5$  auf Benzoylessigsäureester entstehen β-Chlorzimtsäure und ihre Alloform, die durch Krystallisation ihrer Basalze (SUDBOROUGH, JAMES, Journ. Chem. Soc. London 89. 105; C. 1906. I. 1016) voneinander getrennt werden können. Das schwerer l. Ba-Salz ist das der β-Chlorzimtsäure, die auch aus der Allosäure bei 150° oder unter dem Einfluß des Sonnenlichtes entsteht, Krystalle, F. 142°. — *Äthylester*,  $C_{11}H_{11}O_2Cl$ , aus der S. und alkoh.  $HCl$  bei 6-stünd. Kochen, Kp. 293° (korr.). — *Amid*,  $C_9H_8ONCl$ , farblose Nadeln,

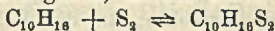


F. 118°. — *Anilid*,  $C_{11}H_{12}ONCl$ , farblose Nadeln, F. 128°. — *p-Toluidid*,  $C_{10}H_{11}ONCl$ , farblose Nadeln, F. 122,5°. —  $\beta$ -Chlorallozimsäure, Krystalle, F. 132,5°. — *Äthyl-ester*,  $C_{11}H_{11}O_2Cl$ , Kp. 265° (korr.) unter geringer Zers. — *Amid*,  $C_9H_8ONCl$ , farblose Nadeln, F. 76°. — *Anilid*,  $C_{12}H_{12}ONCl$ , farblose Nadeln, F. 134,5°. — *p-Toluidid*,  $C_{10}H_{11}ONCl$ , Nadeln, F. 142°. — Beide SS. werden durch wss. KOH bei 15° in Phenylpropioisäure zurückverwandelt; als Geschwindigkeitskonstante ergab sich hierbei für die S. mit F. 142°:  $k = 0,0315$ , für die S. mit F. 132,5°:  $k = 0,00282$ . Hieraus wie auch das der Umwandelbarkeit der S. vom F. 132,5° und den Veresterungsgeschwindigkeiten (SUBBOROUGH, ROBERTS, Journ. Chem. Soc. London 87. 1849; C. 1906. I. 549) folgt, daß die Säure vom F. 132,5° die Allosäure ist. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1620—27. Sept. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.)

FRANZ.

**Paul Bary und L. Weydert**, *Über den anscheinend reversiblen Charakter der Reaktion der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel*. Die Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel verhält sich in mancher Beziehung wie eine reversible Rk. Der vulkanisierte Kautschuk enthält immer überschüssigen freien Schwefel. Wenn der freie Schwefel zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts nötig ist, so muß sich bei der Entfernung des gesamten oder eines Teils desselben, z. B. durch Weglg. in der Kälte, ein instabiles Gleichgewicht bilden, und bei erneutem Erhitzen auf die Vulkanisationstemp. müßte ein Teil des Polyprensulfid dissoziieren. Eine Probe, welche 11,04% Gesamt-S, 8,45% freien S und 2,59% gebundenen S enthielt, gab nach siebenstündiger Extraktion mit Aceton den gesamten freien S ab, bei dem weiteren achtstündigen Erhitzen des Rückstandes in einer  $CO_2$ -Atmosphäre verlor sie 6,56%, beim zweiten Erhitzen 6,07, beim dritten Erhitzen 5,58% des noch gebundenen S. Durch 8-stdg. Behandlung von 100 g Gummi, enthaltend 7,08% Gesamt-S u. 3,4% gebundenen S, mit 800 g Xylol bei 125° wurde ein Teil des S durch Osmose ausgezogen (vgl. BARY, S. 416). Wurde dann das Xylol durch einen Dampfstrom weggeschafft, so enthielt der hinterbleibende Kautschuk noch 3,54% Gesamt-S u. 2,63% gebundenen S. Es wurden also auf diesem wirksameren Wege der Verminderung des osmotischen Druckes des Schwefels 22,6% des gebundenen S in Freiheit gesetzt.

Diese Resultate weisen also auf eine Dissoziationserscheinung hin. Doch kann man sich nicht damit zufrieden geben, die Rk. durch die Gleichung:



auszudrücken, denn nach dieser Gleichung hätte man ein Gleichgewicht für jede relative Menge Polypren, Schwefel und Polyprensulfid, welches durch das Massenwirkungsgesetz gegeben wäre. Das Gesetz, wenigstens in seiner gewöhnlichen Form, würde auch nicht zutreffen, wenn man die Existenz eines Polymerisationsgrades  $(C_{10}H_{16})_n$  und für  $n$  einen beliebigen Wert annehmen würde. — Kautschuk löst sich nicht mehr in Bzn., wenn er eine bestimmte Menge S gebunden enthält; danach muß man annehmen, daß er zum Teil mit dem vorhandenen Schwefel verbunden ist, u. daß entsprechend der Ansicht WEBERS eine ganze Reihe von Verbb. der Form  $(C_{10}H_{16})_nS_2$  existiert.

Aus diesen Tatsachen ziehen die Vf. den Schluß, daß der Kautschuk im normalen Zustand polymerisiert ist durch Zusammenlagerung seiner Moleküle unter sich am Ort der Doppelbindungen. Diese Moleküle bilden so Ketten, welche nur zwei Doppelbindungen an ihren Enden enthalten, an welchen die Fixierung des Schwefels erfolgt. Damit eine größere Menge Schwefel fixiert werden kann, müssen die komplexen Moleküle sich in einfachere spalten. Die Vulkanisation des Kautschuks ist also immer von seiner Depolymerisation begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 676—78. [9/10.\*])

BLOCH.



**Dan Radulescu**, *Über Spirane. IV. Geschichte und Theorie.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1024; C. 1911. I. 1748.) Vf. gibt zunächst einen geschichtlichen Überblick über die bisher dargestellten Spirane. — Die chemischen Eigenschaften eines Spirans des Schemas  $A \text{---} C \text{---} B$ , in welchem  $\overset{\curvearrowright}{CA}$  u.  $\overset{\curvearrowright}{CB}$  Ringe von bekannter Struktur und bekannten Eigenschaften darstellen, sind qualitativ die Summe der chemischen Eigenschaften von  $\overset{\curvearrowright}{AC}$  und  $\overset{\curvearrowright}{CB}$ . Ausnahmen von dieser Regel sind durch Anhäufung von Gruppen an dasselbe Kohlenstoffatom zu erklären. Mit Ausnahme der drei- und vieratomigen Ringe sind die Spirane sehr widerstandsfähige Körper, und die sterischen Schwierigkeiten, die man nach ihrer Theorie vermuten könnte, scheinen ihren Aufbau nicht zu erschweren. Trotz des Fehlens eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zeigen einige Gruppen die Erscheinung der optischen Aktivität. — Am Schluß seiner Ausführungen weist Vf. auf eine den Spiranen sehr ähnliche Klasse von Verbb. hin, bei denen das zwei Ringen gemeinsame Atom ein N-Atom ist; trotz ihrer scheinbaren Ähnlichkeit sind aber diese beiden Klassen ganz verschieden voneinander. (Bulet. Societ. de Stiințe din București 20. 281—84.)

BUSCH.

**C. Cerný**, *Über das Hypericin (Hypericumrot).* Vf. hat den in den Blüten von *Hypericum perforatum* L. vorkommenden roten Farbstoff, den BUCHNER Hypericumrot nennt und der auch mit dem Namen Hypericin bezeichnet wird, näher untersucht. Der zur Gewinnung des Farbstoffes eingeschlagene Weg ist aus dem Original zu ersehen. Neben diesem Farbstoff isolierte Vf. noch eine weiße Substanz; dieselbe färbt sich an der Luft rasch gelblich; wl. in k. W., mehr in sd.; durch Alkalien werden diese Lsgg. intensiv gelb gefärbt; mit  $\text{FeCl}_3$  geben sie einen olivgrünen, mit essigsauerm Pb einen gelben Nd.; reduzieren nicht FEHLINGSche Lsg., wohl aber ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.; gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine orangegelbe Lsg., aus der sich kugelige, aus radiär angeordneten Nadeln zusammengesetzte Drusen ausscheiden; sie zers. sich, ohne zu schm., bei ca.  $178^\circ$ , entspricht nach ihrer Zus. einer Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$  und nähert sich der von O. HESSE (LIEBIGS Ann. 290. 317; C. 96. I. 1001) aus *Protea mellifera* isolierten Proteasäure. Vielleicht ist sie nur eine etwas veränderte Proteasäure oder ein Homolog derselben.

Das *Hypericin* bildet ein dunkelviolettrotes, sammetglänzendes, zartes, sehr leichtes u. lockeres Pulver von der Zus.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ; mit der Zus. steht es den Farbstoffen aus der Flavongruppe sehr nahe; diese Meinung konnte experimentell nicht genau begründet werden, weil die Menge an reinem Farbstoff zu klein war; bei den Verss. (in dem einen wurden 0,465 g 6 Stdn. lang mit 25%ig. alkoh. KOH gekocht, in dem andern 0,06 g im W. suspendiertes Pigment mit Na-Amalgam behandelt, bis die grüne Farbe der Lsg. vollkommen verschwand und die Fl. gelbbraun wurde) wurde eine bei der Dest. mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz erhalten, die in Ä. l. war und einen bei  $38^\circ$  schm. Sirup (Acetophenon + Benzoesäure?) bildete. Aus dem Destillationsrückstand extrahiert Ä. eine gelbbraun gefärbte Substanz, die in W. unl., in Alkalien l. war, weder FEHLINGSche, noch ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. reduzierte und keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  gab. Die Lsgg. des Hypericins in A., Essigester und Ä. sind blutrot gefärbt, verd. zeigen sie einen Stich ins Violette und feurigrote Fluorescenz. Diese ist, am besten in Essigäther, so stark, daß auch solche Lsgg., die im durchfallenden Licht beinahe farblos erscheinen, im auffallenden blutrot aussehen. Die Lsgg. in Natriumacetatlsgg. sind mehr violett gefärbt und zeigen nur undeutliche Fluorescenz.

Die Ähnlichkeit des Spektrums des Hypericins mit dem des Blutfarbstoffs ist zwar eine täuschende (vergl. WOLFF, Pharm. Zentralhalle 16. 193), doch ergibt die genaue Messung der Grenzen der beiden Absorptionsbänder der Spektra bei annähernd gleicher Intensität derselben eine deutliche Verschiedenheit der



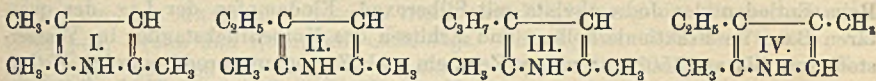
Lage. Vf. hat das spektroskopische Verhalten des Hypericins in verschiedenen Lösungsmitteln, A., Ä., Essigäther, Aceton untersucht und Werte gefunden, die mit denen von WOLFF übereinstimmen (vgl. das Original). Durch Einw. von Alkalien ändert sich die rote Farbe der alkoholischen Hypericinlösungen in eine blaugrüne (vgl. DIETERICH, Pharm. Zentralhalle 12. 683); die grünen Lösungen zeigen eine schwache, rote Fluoreszenz, und ihre grüne Farbe geht allmählich ins Olivgrüne, dann in Gelbbraun über. Durch verd. HCl schlägt die violettrote Farbe der Lsg. in A. oder Ä. in eine kirschrote um; wss. Hypericinsgg. geben mit verd. Mineralsäuren eine violettbraune Fällung, Kalialaun einen grünen, FeCl<sub>3</sub> einen schwarzen Nd.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist das Hypericin mit smaragdgrüner Farbe und roter Fluoreszenz l. — Auch die Empfindlichkeit des Hypericinspektrums stimmt gut mit derjenigen des Blutfarbstoffs überein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 371—82. 14/S. [29/6.] Prag. Lab. der medicin. Chemie der böhm. Univ.) BUSCH.

Ludwig Knorr und Kurt Hess, *Synthese des 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrols, ein Beitrag zur Lösung der Konstitutionsfrage des Hämopyrrols*. Da die von PILOTY (LIEBIGS Ann. 377. 314; C. 1911. I. 152) für das Hämopyrrol (= 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol) und das Phonopyrrol (= 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol) aufgestellten Konstitutionsformeln noch nicht durch die Synthese bewiesen sind, haben Vff. in vorliegender Arbeit das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol dargestellt; sie sind dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß dieses dem Hämopyrrol ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist; mit Rücksicht auf die Arbeiten PILOTYS (l. c.) muß das Hämopyrrol demnach als 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol aufgefäht werden. Ob das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol mit dem Phonopyrrol PILOTYS identisch ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden; dagegen spricht die Tatsache, daß das von den Vff. dargestellte Dimethyläthylpyrrol im Gegensatz zum Phonopyrrol von PILOTY und QUITMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4693; C. 1910. I. 361) ein gut kristallisierendes Pikrat u. ein Maleinimidderivat liefert. — 2,3,5-( $\alpha, \alpha, \beta$ )-Trialkylierte Pyrrole sind bisher noch nicht erhalten worden, aber durch die von KNORR (LIEBIGS Ann. 236. 317 [1886]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3002; C. 1902. II. 1120) aufgefundene Synthese aus Isonitrosoketonen u. Acetessigester leicht zugänglich (vgl. den experimentellen Teil). Durch Anwendung einer Beobachtung von L. WOLFF, daß sich Ketone durch Erhitzen ihrer Hydraxzone mit Natriumäthylat glatt zu KW-stoffen reduzieren lassen (vgl. auch STAUDINGER, KUPFER, S. 593), konnten Vff. aus dem 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol erhalten. — Die ursprüngliche Absicht, durch Reduktion von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol u. von Hämopyrrol zum 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrolidin ihre nahe Beziehung zu erweisen, ließen Vff. fallen, da hierzu größere Mengen von Hämopyrrol erforderlich sein würden.

Experimentelles. 2,3,5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, B. durch Reduktion äquivalenter Mengen Isonitrosoäthylmethylketon u. Acetessigester mit Zn-Staub in Eg.; Nadelchen, aus Methylalkohol, F. 104—105°. Gibt beim Verseifen mit der 6-fachen Menge 10%ig. wss.-alkoh. NaOH-Lsg. die 2,3,5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, zers. sich bei 198°. Gibt bei der trockenen Dest. im Stickstoff oder Wasserstoffstrom 2,3,5-Trimethylpyrrol, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N (I.); Kp<sub>754</sub> 180—181° (F. g. i. D.); stellt vielleicht einen Gemengteil des von CIAMICIAN und DENNSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1340) aus der von 170—200° sd. Fraktion des DIPPELschen Öles isolierten Trimethylpyrrols dar. Zeigt die bekannten Rkk. der Pyrrolhomologen, Fällung mit Quecksilberchlorid und starke Fichtenspanrk. — 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol-4-carbonsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, B. in analoger Weise aus Isonitrosopropylmethylketon und Acetessigester; Nadelchen, aus Methylalkohol, F. 106—107°. — 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol-4-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, zers. sich bei ca. 200°. — 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N (II.); Kp<sub>759</sub> 187—188° (F. g. i. D.);



Kp.<sub>31</sub> 93—94°; zeigt einen an Chlf. erinnernden Geruch; ist lange nicht so empfindlich gegen den Luftsauerstoff wie das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol u. das Hämopyrrol; zeigt starke Fichtenspankr. und gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Nd. — 2,5-Dimethyl-3-propylpyrrol-4-carbonsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, B. aus Isonitrosobutylmethylketon, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (F. 60°, aus A.) und Acetessigester; prismatische Krystalle, aus Methylalkohol, F. 110°. — 2,5-Dimethyl-3-propylpyrrol-4-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. ca. 210° (Zers.). — 2,5-Dimethyl-3-propylbenzol, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N (III.), Kp.<sub>760</sub> 206—207°; ist gegen den Luftsauerstoff empfindlicher als seine beiden niederen Homologen; erinnert in seinem Geruch an das 2,4-Dimethylpyrrol und gibt die Pyrrolrkk.



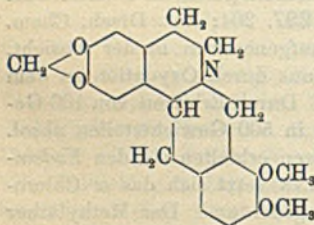
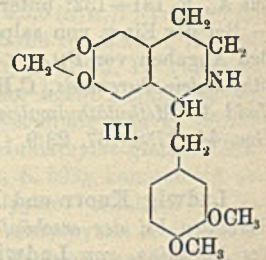
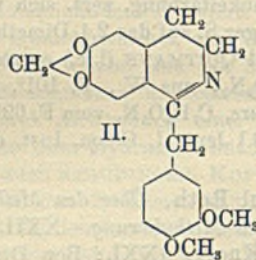
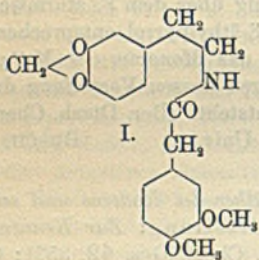
2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol erhält man am besten über den leicht isolierbaren 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (vgl. ZANETTI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. Ref. 598 [1893]). Gibt mit Hydrazinhydrat bei Siedetemp. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolhydrason, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>; rhombische Krystalle, aus A., F. 178—179°. — Bei 14-stdg. Erhitzen mit Natriumäthylatlg. auf 150—160° im Rohr, das man wegen der Empfindlichkeit des Reaktionsprod. mit Stickstoff füllt, gibt das Hydrason 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N; Kp.<sub>16</sub> 96°; Kp.<sub>27</sub> 107°; Kp.<sub>37</sub> 118°; ist mit Wasserdämpfen flüchtig; zeigt etwa gleichen Kp., gleiche Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, ähnlichen Geruch und gleiches Verhalten gegen salpetrige S. wie das Hämopyrrol; erstarrt aber nicht in Kältemischung und zeigt nicht die für Hämopyrrol charakteristische Fluorescenz; die Substanz ist in organ. Lösungsmitteln, Ä., A., Chlf., Bzl. in jedem Verhältnis l.; in W. swl. mit neutraler Rk.; in verd. SS. ll. zu gelb gefärbten Lsgg., die sich an der Luft sehr bald dunkel färben. Pikrat, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, tafelförmige, manchmal konzentrisch gruppierte Krystalle, u. Mk. aus A., F. 131—132° unter Dunkelfärbung, zers. sich wenig über dem F. stürmisch. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol entsprechend den Angaben von PILOTY und QUITMANN (l. c.) entsteht das Monoxim des Methyläthylmaleinsäureimids, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus W., F. 101°, durch dessen Verseifung das Imid der Methyläthylmaleinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, vom F. 69° entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758—67. 23/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Ludwig Knorr und Paul Roth, Über den Methyläther des Kodeins und sein Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung. XXII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins, von Ludwig Knorr. (XXI.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3521; C. 1909. II. 1474.) Vff. haben die alten Verss. von GÖHLICH (Arch. d. Pharm. 231. 254; C. 93. II. 83) u. VONGERICHTEN (LIEBIGS Ann. 297. 204; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1592; C. 98. I. 118; 1903. II. 53) wieder aufgenommen in der Absicht, den Kodeinmethyläther zu gewinnen, um von ihm aus durch Oxydation zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Thebain zu gelangen. Durch Erhitzen von 100 Gewichtsteilen α-Chlorokodid mit 15 Gewichtsteilen Na in 500 Gewichtsteilen absol. Methylalkohol im Autoklaven, 2 Tage lang, unter Rühren erhielten sie den Kodeinmethyläther, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N; nach Verss. von W. HARTMANN setzt sich das α-Chlorokodid auch beim Kochen mit Natriumäthylatlg. langsam um. Der Methyläther bildet Krystalle vom F. 137°; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = -80° (in A.; c = 1,965). C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, HCl + 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · OH: farblose Nadeln, aus absol. A., zers. sich unter vorherigem Sintern bei ca. 285°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -66° (in W.); l. in W. und h. A., unl. in Ä. und Bzl. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N · HJ: konzentrisch gruppierte Nadeln, aus W., F. ca. 238—240° (Zers.). Sulfat: F. 241°; Nitrat: F. 219° unter Zers. Jodmethylat, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N · JCH<sub>3</sub>: derbe Prismen, aus A., F. 270° unter Zers.



Das Jodmethylat liefert, mit NaOH  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht, eine Methinbase, den *Methylmorphimethinmethyläther*,  $C_{20}H_{25}O_3N$ , der selbst nicht krystallisiert.  $C_{20}H_{25}O_3N$ , HJ: Nadeln, aus der essigsäuren Lsg. der Base + konz. HJ-Lsg.; Tafeln, aus A., sintert von 200° ab, schm. bei ca. 204–208°;  $[\alpha]_D^{15} = -85,5^\circ$  ( $c = 1,4035$ ;  $-87,3^\circ$   $c = 1,4950$ ). Beim Kochen der Methinbase mit weingeistigem Kali, 2 Stdn. bei Rückfluß, erleidet sie ebenso wie die aus Pseudokodein und Allo-pseudokodein erhaltenen Methylmorphimethine (vgl. KNORR, HÖRLEIN, GRIMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3850; C. 1907. II. 1630 etc.) keine Umlagerung. Das Jodmethylat der Methinbase,  $C_{20}H_{25}O_3N$ ,  $JCH_3$ , bildet aus A. federförmige Krystalle vom F. 275°. — Beim Entjoden des Jodmethylats mit Silberoxyd, Eindampfen der Lsg. der quartären Base im Fraktionierkolben und Erhitzen des Kolbenrückstandes im Wasserstoffstrom bis auf 150° trat völlige Zers. ein. Als Zersetzungsprodd. wurden *Methylmorphinol*,  $C_{16}H_{10}O_2$  (Nadeln, aus A., F. 65–68°), als Pikrat,  $C_{16}H_{10}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (dunkelrote Nadeln, aus A., F. 120–121°), Äthylen als Äthylenbromid, Trimethylamin als Aurat und Pikrat und Methyalkohol als p-Nitrobenzoesäuremethylester nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2754–58. 23/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Amé Pictet und Alfons Gams, *Synthese des Berberins*. (Vgl. S. 968.) Vff. haben in vorliegender Arbeit das Tetrahydroberberin (IV.) aus Homopiperonylamin, Homoveratrumsäure und Methylal aufgebaut. Die Synthese dieser Verb. hat diejenige des Berberins zur Folge, in das erstere leicht durch schwache Oxydationsmittel übergeführt werden kann (vgl. HLASIWETZ, GILM, LIEBIGS Ann. Suppl. 2. 191). Die Überführung von Veratrylnorhydrohydrastinin (III.) mittels Methylal zu IV. bildet das erste Beispiel des Überganges eines Alkaloids der Papaveringruppe in ein solches der Berberingruppe, ein Vorgang, der sich möglicherweise auch in der Pflanze unter dem Einflusse des Formaldehyds abspielt.



Experimentelles. *Homoveratroylhomopiperonylamin*,  $C_{19}H_{21}O_5N$  (I.), B. aus wasserfreier Homoveratrumsäure in Chlf. mit  $PCl_5$ , Abdestillieren des Chlf. und des gebildeten  $POCl_3$  unter vermindertem Druck und Kondensation des zurückbleibenden fl. *Homoveratrumsäurechlorids*,  $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ , mit einer wss. Lsg. von Homopiperonylaminchlorhydrat mit KOH in geringem Überschuß; farblose Nadeln, aus wenig A. oder viel Xylol, F. 136°; ll. in A., Bzl., unl.

in W., Ä. u. PAe. — *1-Veratryl-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydroisochinolin*,  $C_{19}H_{19}O_4N$  (II.), B. aus I. in Xylol mit  $P_2O_5$  bei Siedetemp.; amorphe M., aus Ä., F. 68–70°; unl. in W., l. in Ä., sl. in A., Chlf.,  $CS_2$  und Eg. Chlorhydrat: weißes, amorphes Pulver, F. 148–151° (Zers.). Die Base ist l. in k., konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die beim Erwärmen violett wird, durch Zusatz von  $HNO_3$  in der Kälte tritt keine



Veränderung ein; in Alkali ist sie vollständig unl. Ein Vergleich der Base mit dem von EYKMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 3. 196) aus *Nandina domestica* isolierten, amorphen *Nandinin*, das dieselbe Zus.  $C_{19}H_{19}O_4N$  hat, erwies die Verschiedenheit beider Körper; das *Nandinin* ist in k., konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l., die auf Zus. von  $HNO_3$  in Blau umschlägt; es ist l. in überschüssigem Alkali. — *Veratrylnorhydrodrastinin*,  $C_{18}H_{21}O_4N$  (III.), B. aus II. durch Reduktion mit Sn und konz. HCl; farblose Nadeln, aus A., F. 208—210°; l. in A., besonders in Chlf.; l. in Ä., fast unl. in W. und PAe.; schmeckt intensiv bitter; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist braun, wird in der Kälte violett; FRÖHDES Reagens gibt dieselben Färbungen; mit MANDELINS Reagens tritt zuerst Lilafärbung ein, die nacheinander in Purpur, Braun und Braungelb umschlägt. Chlorhydrat: farblose Prismen, aus Ä.-A., zers. sich von 250° an; gibt mit  $NaNO_2$  ein festes Nitrosamin; Pikrat: gelbes Krystallpulver, wl. in A.; Platinsalz: gelbes Krystallpulver; Bichromat: rote Nadeln. — *Tetrahydroberberin*,  $C_{20}H_{21}O_4N$  (IV.), aus III. in salzsaurer Lsg. mit Methylal bei Wasserbadtemp; farblose Prismen, aus w. A., F. 168°. Ist identisch mit dem nach FALTIS (Monatshefte f. Chemie 31. 557; C. 1910. II. 888) aus Berberinsulfat erhaltenen Prod.; es ist l. in konz.  $H_2SO_4$  mit goldgelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lsg. braunrot; gibt mit MANDELINS Reagens eine schwach braune Färbung, die an der Luft allmählich in ein schönes Rosa übergeht. Chlorhydrat: weißes Krystallpulver, F. 213—214° (Zers.). Pikrat: gelbe, flache Nadeln, aus A., F. 193° (Zers.). Jodmethylat, B. durch Erwärmen mit Jodmethyl in Xylollsg. bei 100°, blaßgelbe Krystalle, aus w. Xylol, F. 234—236°; Jodäthylat, Bildung analog, F. 226—228°. — Mit Br in  $CS_2$ -Lsg. oder mit verd.  $HNO_3$  gibt das Tetrahydroberberin das gelbe Bromhydrat, bezw. Nitrat des *Berberins*, das sich mit dem natürlichen Prod. als identisch erwies. Das Pikrat bildet rotgelbe, flache Nadeln, aus A., F. 239—240°. Das Bromhydrat gibt beim Erwärmen mit NaOH das in W. und SS. unl. *Oxyberberin* vom F. 199°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 386—88. [7/8.\*]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2480—85. 23/9. [4/8.] Genf. Organ. Lab. der Univ.)

BUSCH.

## Physiologische Chemie.

Georg Trier, *Aminoäthylalkohol, ein Produkt der Hydrolyse des „Lecithins“ (Phosphatids) der Bohnensamen*. Bei der Spaltung des in üblicher Weise (vgl. SCHULZE, Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 338; C. 1908. I. 1984) aus Bohnensamen (*Phaseolus vulgaris*) dargestellten Lecithins mit Barythydrat wurde aus einer Fraktion des aufgearbeiteten Hydrolysats das salzsaure Salz des *Aminoäthylalkohols* isoliert; in anderen Fraktionen wurde *Cholin* nachgewiesen; leichtflüchtige Basen waren bei der Zers. des Lecithins überhaupt nicht entstanden. Das Chloraurat des Aminoäthylalkohols,  $C_2H_7ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , das zum Vergleich auch synthetisch dargestellt wurde, bildet monokline oder triklone (nach U. GRUBENMANN) Krystalle vom F. 186—187° unter vorhergehendem Erweichen.

Der Aminoäthylalkohol ist offenbar die Muttersubstanz des Cholins und dürfte im Molekül der als Lecithin, Lecithane oder Phosphatide bezeichneten fettähnlichen Stoffe eine ähnliche Funktion versehen wie das Cholin, das als alkoh., mit der Glycerinphosphorsäure veresterter Bestandteil dieser Verb. angesehen wird. Die Methylierung stickstoffhaltiger Spaltungsprodd. von Eiweißstoffen etc. muß als ein allgemeiner im Pflanzenreich auftretender Vorgang betrachtet werden (vgl. z. B. SCHULZE, TRIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4654; C. 1910. I. 283); auch das *Cholin*, das von E. SCHULZE und seinen Mitarbeitern bis jetzt in allen darauf untersuchten Pflanzenextrakten nachgewiesen wurde, kann als durch vollkommene



Methylierung des Aminoäthylalkohols entstanden angesehen werden. Die Hypothese der gemeinsamen Abstammung des Cholins wie des Betains aus Formaldehyd über Glykolaldehyd und Aminoacetaldehyd durch Umwandlung des letzteren nach der CANIZZAROSCHEN Rk. in Aminoäthylalkohol u. Aminoessigsäure (vgl. WINTERSTEIN, TRIER, Die Alkaloide, Berlin 1910, S. 311) ist nunmehr durch zwei Tatsachen gestützt worden: einmal durch den Nachweis des Aminoäthylalkohols im Pflanzenreich in vorliegender Arbeit und dann durch den Nachweis des V. von Fermenten (freilich bis jetzt erst im tierischen Organismus), welche die CANIZZAROSCHE Umlagerung stickstofffreier Aldehyde bewirken (vgl. PARNAS, sowie BATTELLI und STERN, Biochem. Ztschr. 28. 274; 29. 130; C. 1910. II. 1668; 1911. I. 88). (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 383—88. 14/8. [2/7.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.)

BUSCH.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Lokalisierung und Verteilung des ätherischen Öls in Bupleurum fruticosum (Linn.)*. (Vgl. FRANCESCONI u. SANNA, S. 690. 1450.) Die Arbeit enthält eine eingehende botanische Beschreibung der Pflanze und ihrer Organe mit näheren Angaben über die Verteilung des ätherischen Öls in Blättern, Stiel, Wurzeln und Blüten. Je jünger die Blätter, umso reicher sind sie an ätherischem Öl. Dieses ließ sich teils direkt in der Form gelblicher Tröpfchen durch Extraktion mit A., Ä. oder dergl. u. Zusatz von W. nachweisen, teils mikrochemisch: a) mittels einer  $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. von  $O_2O_4$  nach CHARABOT und GATIN (Le parfume chez la plante), bezw. BLONDEL; b) mittels Sudan III (Aminoazobenzol-azo- $\beta$ -naphthol) und c) mittels des Reaktivs von MESNARD. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 111—17. 6/8. Cagliari. Allgemeines chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Alfred Koch, *Über die Wirkung von Äther und Schwefelkohlenstoff auf höhere und niedere Pflanzen*. Vf. teilt neue Beobachtungen mit, die für die Existenz einer Reizwrkg. des  $CS_2$  auf höhere Pflanzen sprechen; starke Nitratgabe hatte nicht denselben Einfluß. Ähnlich wie  $CS_2$  kann auch Ä. nicht durch Abtötung schädlicher, niederer Organismen im Boden erntevermehrend wirken, sondern durch Ausübung einer Reizwrkg. Mostgärverss. mit schwacher Hefeausaat zeigten gleichfalls, daß durch kleine Ätherdosen die Gärtätigkeit deutlich verstärkt wird; mit  $CS_2$  gelang dies nicht. *Acetondauerhefe* zeigt mit 1 und 2% Ä. nur eine minimal vergrößerte  $CO_2$ -Produktion, so daß hier eine Wrkg. des Ä. nicht zu konstatieren war. (Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 175—85. 14/10. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Emil Abderhalden und Otto Meyer, *Über den Nachweis von aktivem Pepsin im Darminhalt mittels Elastin*. Zur Entscheidung der Frage, ob im Darminhalt aktives Pepsin nachweisbar ist, benutzten Vf. die Eigenschaft des Elastins, Pepsin zu adsorbieren (vgl. ABDERHALDEN und STRAUCH, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 315; C. 1911. I. 1642). Mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl behandeltes Elastin wurde an verschiedenen Stellen des Darmes frisch getöteter Tiere eingebettet, nach 2 Stdn. herausgenommen und in der früher (l. c.) beschriebenen Weise geprüft, ob eine Aufnahme von Pepsin stattgefunden hatte. Es wurden so im Darmkanal (Duodenum, Jejunum und Ileum) einer größeren Anzahl von Tieren beträchtliche Mengen von aktivem Pepsin nachgewiesen. Es wurde in keinem Falle vermißt. Die *Pepsinverdauung der Eiweißkörper* ist somit nicht nur auf den Magen beschränkt, sondern spielt noch im Darmkanal eine bedeutungsvolle Rolle. Da nach den Beobachtungen der Vf. Albuminoide, wie Elastin, Bindegewebe, aber auch andere Eiweißkörper im denaturierten Zustande Pepsin in aktivem Zustande aufnehmen können, so kann dieses dann, geschützt von dem Eiweiß, über weite Strecken fortgeführt werden,



um dann, wenn es das Transportmittel von innen heraus aufgelöst hat, seine Wirksamkeit anderen Substraten zuzuwenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 67—100. 31/8. [27/7.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

Hans Euler, *Zur Nomenklatur der Enzyme*. Vf. schlägt vor, für *synthetisierende Enzyme* die Endsilbe „ese“ zu wählen und das Enzym nach demjenigen Stoffe zu benennen, welchen es synthetisiert. Es wäre danach das Agens, welches organische Phosphorsäureverb. liefert, als Phosphatase zu bezeichnen, das Enzym, welches die B. von Nitrilen katalysiert, als Nitrilese; diesem gegenüber würde die Nitrilase stehen als Enzym, welches Nitrile spaltet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 13—14. 31/8. [8/7.]) KEMPE.

Hans Euler und Sixten Kullberg, *Über die Wirkungsweise der Phosphatase*. I. Mitteilung. Bei Vergärung von Zucker durch Hefepreßsaft oder Trockenhefe in Ggw. von Phosphaten entstehen unter Einw. eines Enzyms Kohlenhydratphosphorsäureester. Vf. haben die Wirkungsweise dieses Enzyms, der Phosphatase (cf. vorstehendes Referat), untersucht. Es zeigte sich, daß die *Hefenphosphatase* aus getrockneter Hefe in gleicher Weise wie Invertase ausgezogen werden kann. Durch Kaolin wird die Phosphatase weit mehr absorbiert als Invertase; durch Fällung mit A. wird sie erheblich geschädigt. Auch gegen Erhitzung ist sie sehr empfindlich. Die Phosphatase synthetisiert Kohlenhydratphosphorsäureester bis zum völligen Verschwinden der Phosphationen. Der Reaktionsverlauf ist ein nahezu monomolekularer. Die größte Wirksamkeit entwickelt die Phosphatase in schwach alkal. Lsg. Eine spaltende Wrkg. konnte bei ihr unter den entsprechenden Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Esterbildung bei 20° und bei 30° verhalten sich wie 1 zu 1,75. Unveränderte Glucose reagiert nicht oder nur langsam mit Phosphat bei Ggw. der Phosphatase. Dioxyaceton ist nicht dasjenige Zwischenprod., welches mit Phosphorsäure in Rk. tritt. Der aus angeregter Glucose und Fructose entstehende Ester ist opt.-inakt. Bei seiner Spaltung durch SS. oder Basen werden keine opt.-akt. Prodd. gewonnen. Die Esterbildung erfolgt an einer Substanz, die aus der Glucose entsteht und verbraucht wird. Aus Glucose, Fructose und Rohrzucker scheint sich ein und derselbe Stoff mit der gleichen Geschwindigkeit zu bilden.

Hiernach scheinen 2 Enzyme an der Phosphorsäureesterbildung beteiligt zu sein, ein Enzym, welches die Glucose oder Fructose in das esterbildende Kohlenhydrat umwandelt, und ein Enzym, die eigentliche Phosphatase, welches aus letzterem und Phosphationen die Phosphorsäureester aufbaut. Das zweite Enzym scheint auch die Esterbildung bei gewissen Kohlenhydraten direkt zu vermitteln. — Phosphatase findet sich auch in *Aspergillus niger* und reifen Haferkörnern vor. — Die analytische Bestimmung der Wirkungsweise des Enzyms geschah dadurch, daß die durch Magnesiummischung direkt fällbare Phosphorsäure, welche mit der Zeit aus den Lsgg. verschwindet, bestimmt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 15—28. 31/8. [8/7.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) KEMPE.

Raphael Dubois, *Neue Untersuchungen über das physiologische Licht bei *Pholas dactylus**. Das Leuchten der Bohrmuscheln ist das Resultat der indirekten Oxydation eines Nucleoalbumins, des *Luciferins*, durch eine Peroxydase, der *Luciferase*. Das Luciferin ist sehr unbeständig, läßt sich aber durch wss. Pikrinsäurelsg. ohne sofortige Zers. fällen. Der Nd. leuchtet beim Verteilen in W. in Ggw. eines  $\text{KMnO}_4$ -Kryställchens auf, während das Filtrat auf Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  nicht leuchtet. Das Luciferin wurde vom Vf. außerdem bei einer Reihe von Mollusken und Crustaceen aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 690—92. [9/10\*].) DÜSTERBEHN.



**Otto Bujwid**, *Über die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Bakterien*. Vf. schildert die geschichtliche Entw. der Frage von den Verss. von DOWNES und BLUNT an bis auf die Neuzeit; er bespricht die Verss. von COURMONT u. NOGIER (vgl. auch S. 732). Vff. hat mit dem NOGIERSchen App. Verss. angestellt und gefunden, daß seine Wrkg. tadellos ist. Der App. wird beschrieben. Die Krankheitskeime werden innerhalb weniger Sekunden abgetötet; es bilden sich bei der Bestrahlung des W. keine chem. Substanzen, die das organ. Leben schädigen. Das W. wird durch die Lampe nicht merklich erwärmt, da die Erwärmung höchstens 0,2—0,3° beträgt. Der App. gibt bei 7 Amp. und 35 Volt 1000—1500 l W. pro Stunde und ist sehr handlich, nur die Quarzröhrchen sind ziemlich zerbrechlich.

In der dem Vortrage sich anschließenden Diskussion weist GÄRTNER darauf hin, daß die Wrkg. der Bestrahlung durch ultraviolettes Licht auf die Bakterien nicht auf der Entstehung von Ozon beruhe, auch nicht auf B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. GÄRTNER hat bei Verss. mit der Uviolampe beobachtet, daß die Bakterien durch die Bestrahlung körnig werden; die Bakterien scheinen also koaguliert zu werden. Sobald die Lichtstrahlen irgendwie verdeckt sind, so gelingt die Sterilisation nicht, vorausgesetzt, daß diese Verdeckungsschichten kolloidaler Natur sind. Bei W. z. B., das durch Moorsubstanzen braun gefärbt ist; versagt die Sterilisation durch Bestrahlung; das gleiche gilt bei Ggw. von Tonrührungen. Das W. muß also zur Bestrahlung gut vorgeklärt sein. Diese Tatsache wird die Veranlassung sein, daß man zunächst mit der Sterilisierung im Großen schwer wird vorgehen können. Die Verf., bei denen die Lampe im W. eintaucht, sind die wichtigsten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 853—63. 2/9. [27/6.\*] Krakau. Verhandl. der 52. Jahresvers. des D. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern.)  
PROSKAUER.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

**W. L. Owen**, *Über eine neuentdeckte bakterielle Zersetzung der Sucrose*. In allen Stadien der Zuckerbereitung finden sich die sog. Kartoffelbacillen, die sich durch große Beständigkeit ihrer Sporen gegen Hitze auszeichnen. In einer Tabelle ist die Zeitdauer zusammengestellt, in der die Sporen bei höheren Temp. absterben. GREIG SMITH isolierte ein Bakterium, das Zuckerlsg. über Dextrose u. Lävulose zum Lävän, einer Art Gummiharz, zersetzt. Der Name ist wegen der Linksdrehung gewählt. Durch Impfen von Zuckerlsgg. mit dem Bakterium und nachherige Polarisation nach verschiedenen Zeiten ermittelte der Vf. die B. von Lävän. Zur Kontrolle wird der Zuckergehalt nach CLERGET durch Invertieren mittels HCl bestimmt, hierbei fallen die Werte stets höher aus, weil das Lävän in optisch wirksamere Lävulose gespalten wird. Eine Reindarst. des Läväns ist nicht gelungen. Das Enzym ist aus wss. Auszügen von Agar-Agarkulturen des Bac. vulgatus durch Ausfällen mit A. entstanden. Das in Form eines dunklen Pulvers gewonnene Prod., Lävänase genannt, hat dieselben Eigenschaften wie die Bakterien. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 481—86. Juli. [10/3.\*] New-Orleans, Louisiana. Sugar Experiment Station.)  
STEINHORST.

**P. Lindner und O. Mohr**, *Die Vergärbarkeit von Säure-, Bier- und Würz-dextrinen durch verschiedene Hefen und Schimmelpilze*. (Vgl. LINDNER, Wehschr. f. Brauerei 17. 173; C. 1900. I. 1033, und LINDNER und SAITO, Wehschr. f. Brauerei 27. 509; C. 1910. II. 1626.) Vff. verglichen Dextrine verschiedener Herkunft, darunter Bier- und Würz-dextrine, die von O. MOHR dargestellt waren, in bezug auf Vergärbarkeit durch die nämlichen Organismen. Die Verss., bei denen ausschließlich die Kleingärmethode angewandt wurde, zeigten, daß eigentlich nur bei



den untersuchten Schimmelpilzen *Monilia variabilis*, *Amylomyces Rouxii*, *Amylomyces β*, *Sachsia suaveolens* u. *Sachsia capsularis* eine kräftigere Gärung, und zwar ziemlich gleichmäßig bei allen untersuchten Dextrinen, stattfindet. Hieran schließen sich als mäßige Dextrinvergärer die Tropenhefen *Schizosaccharomyces Pombe* und *Schizos. octosporus*, bei denen Anwendung höherer Temp. von 32° zum Teil stärkere Ausschläge lieferte. *Sch. mellacei* reagierte nur auf ein Säuredextrin. Die wilden Hefen der *Pastorianus*- und *Ellipsoideus*-Gruppe wiesen noch hin und wieder eine zweifelhafte Vergärung auf. In der Gruppe der Brenneriehefen, Preßhefen und Weinhefen war der Befund meist negativ. Diesen Hefen scheint das Vermögen, Dextrin zu vergären, verloren gegangen zu sein. Bei Brauereihefen traten zweifelhafte Gärungen wieder häufiger auf, namentlich gegenüber dem Würzedextrin, das nur selten ganz unberührt blieb. — Für die chemischphysiologische Differentialdiagnose der Pilze bieten die Dextrine nach diesen Verss. kein allzu dankbares Reagens dar. — Im großen und ganzen haben sich die verschiedenen untersuchten Dextrine nicht wesentlich verschieden verhalten. (Webschr. f. Brauerei 28. 393—95. 2/0.) KEMPE.

A. Lebedew, *Ist die Zymase eine Diastase?* (Ann. Inst. Pasteur 25. 682—94. 25/9. — C. 1911. II. 631.) PROSKAUER.

A. Stephan, *Über Dauerhefepräparate*. Vff. untersuchte 1. *Zymin*, 2. *MERCKsche Trockenhefe*, 3. *Levurinoase*, 4. *Furonculine*, 5. *Fermocyltabletten*, 6. *GESCHERS Furunculosepillen*. Den geringsten Wassergehalt besitzt *Zymin*, den geringsten Aschengehalt *Furonculine* und *Levurinoase*, da dieselben ca. zur Hälfte mit Stärke vermischt sind. Die höchste Gärkraft kommt *Zymin*, der *MERCKschen Hefe* und den *Fermocyltabletten* zu. Als praktisch steril ist nur *Zymin* zu bezeichnen. Diese Sterilität ist vielleicht auf einen geringen Gehalt an Aceton zurückzuführen. Die verdauende Wirkung war am stärksten bei *MERCKscher Trockenhefe*, dann folgt *Zymin*, die übrigen Präparate zeigten wesentlich niedrigere verdauende Kraft. Alle untersuchten Präparate enthielten vermehrungsfähige Hefezellen. (Apoth.-Ztg. 26. 754—55. 6/9. 764—66. 9/9. Wiesbaden. Lab. der Hirsch-Apotheke.) KEMPE.

C. C. Young und N. P. Sherwood, *Der Einfluß von kohlen-sauren Getränken auf Bakterien*. Vff. widerlegen die Ansicht, daß *kohlen-saure Getränke* auf *Bakterien* toxisch wirken, an Hand einer Reihe von Verss. Die Zahl der aufgefundenen Bakterien war meist eine sehr kleine, selbst im kohlen-säurefreien W. und ohne Sirupzusatz. *Bac. typhosus*, *bac. coli communis* und *bac. prodigiosus* in kohlen-säurehaltige Getränke geimpft, werden sehr stark vermindert, besonders die ersteren, doch ist niemals eine gänzliche Abtötung zu bemerken. Die Virulenz der Bakterien ist anscheinend von großer Bedeutung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 495—96. Juli. [4/4.] Kansas Univ. Water Lab.) STEINHORST.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Heffter und Fritz Sachs, *Sind Bierglasdeckel gesundheitsschädlich, wenn sie nicht aus allen Teilen aus Reichszinn hergestellt sind?* Die Unterss. galten der Frage, ob das in den Spülgefäßen für Biergläser und Krüge durch Hineingelangen von Bierresten entstehende Bier-Wassergemisch genügend Blei aus den bleireichen Teilen der Deckel zu lösen vermag, um die Gefahr einer Bleiübertragung auf den menschlichen Organismus als möglich erscheinen zu lassen. Für die Verss. wurden Bierkrugdeckel mit 8,55% Pb und Beschläge mit 34,62% Pb benutzt; das Spül-



wasser wurde durch eine 10% Bier enthaltende Mischung mit Leitungswasser ersetzt. Die *Pb-Best.* geschah wie folgt: 500 ccm des zu untersuchenden Bierwassergemisches wurden auf ca. 50 ccm eingengt und darin die organischen Stoffe durch HCl und KClO<sub>3</sub> zerstört. Nach Auffüllen der Fl. auf 100 ccm wurde die saure Rk. mit NH<sub>3</sub> abgestumpft, nach vorherigem Anwärmen in die Fl. H<sub>2</sub>S eingeleitet, das PbS gesammelt, in HNO<sub>3</sub> gel., die Lsg. wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in destilliertem W. unter Zusatz von 4 Tropfen 50%ig. Essigsäure gel. und in einen Zylinder von 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe filtriert. Bei größeren Bleimengen filtriert man zunächst in ein Meßkölbchen von 50 ccm, füllt zur Marke auf und benutzt einen aliquoten Teil zur Unters. In ein anderes Zylinderglas von gleichen Abmessungen wird sodann eine bestimmte Anzahl ccm einer 0,1%ig. Bleinitratlg. und 4 ccm Essigsäure gebracht. Zum Inhalt beider Zylinder setzt man schließlich 2 ccm H<sub>2</sub>S-Wasser zu und verd. die dunkler gefärbte der beiden Fil. mit so viel destilliertem W., bis die Färbung in beiden Gefäßen gleich stark ist. Aus der Proportion der Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen wird der Pb-Gehalt der untersuchten Fl. als Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> berechnet.

Unter den von Vf. gewählten Bedingungen ging nicht mehr Blei in 500 ccm Bier-Wassergemisch aus Reichszinn über, als 1 mg Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht, d. h. nicht mehr als 0,64 mg metallisches Pb, dagegen aus Deckeln, deren Beschläge ca. 35% Pb enthielten, ca. die doppelte Quantität Pb. Hieran änderte sich nichts, wenn die Fl. durch Luftdurchleitung beständig bewegt wurde, oder wenn ein durch längeres Stehen sauer gewordenes Bier-Wassergemisch verwendet wurde. Durch solche geringe Menge Blei ist eine Gesundheitsschädigung des biertrinkenden Publikums nicht zu befürchten. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 42. 326—32. Oktober. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

N. Chercheffsky, *Notiz über Sojaöl.* Ein aus England eingeführtes Sojaöl erwies sich bei der Analyse als gereinigtes Rüböl. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 376—77. 15/10.) DÜSTERBEHN.

A. Winger, *Die Einfuhr spanischer Weißweine.* Um sichere Grundlagen für die Beurteilung dieser trockenen spanischen Weißweine (sog. Panadésweine) zu gewöhnen, gibt Vf. die Ergebnisse der Untersuchung von 2 notorisch echten Proben dieser Weine, ferner von 29 aus dem Handel stammender Proben solcher Weine und von 4 Proben Panadés-Roséhandelsweine (unseren Schillerweinen entsprechend). Es enthalten g in 100 ccm Wein:

	Echte Weine		Handelsweine im Mittel	Panadés-Roséweine im Mittel
	1.	2.		
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,9946	0,9941	0,9944	0,9947
Alkohol . . . . .	7,52	7,51	7,51	7,89
Extrakt . . . . .	1,87	1,76	1,79	1,96
Mineralstoffe . . . . .	0,186	0,197	0,205	0,210
Gesamtsäure . . . . .	0,71	0,53	0,54	0,61
Flüchtige Säure . . . . .	0,05	0,07	0,08	0,06
Zucker . . . . .	0,08	0,07	0,12	0,12
Alkalität der Asche, ccm n. Alkali . . . . .	1,90	2,31	1,97	1,80

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 358—60. 15/9. [8/6.] Konstanz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.



**A. Heiduschka, Über die Säuren im Honig.** Mit Sicherheit sind im Honig nachgewiesen worden Ameisen-, Milch-, Äpfelsäure, und in älteren Honigen Oxalsäure, außerdem finden sich in der Literatur Angaben über Vork. von Butter-, Caprin-, Capryl- und Weinsäure. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet zur quantitativen Trennung und Best. dieser SS. Zunächst wurden die flüchtigen SS. mittels Wasserdampf übergetrieben, indem man auf 100 g Honig 1000 ccm Destillat rechnet. Ameisensäure wurde darin nach verschiedenen Verf. bestimmt. Der Rest der flüchtigen SS. schien dem Geruch und Mol.-Gew. nach eine Mischung aus Butter-, Baldrian-, Caprin- und Caprylsäure zu sein. Milchsäure war in keinem Destillate nachzuweisen. Der Rest der Dest. wurde eingedampft, mit entwässertem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu trockenem Pulver verrieben und mit Ä. extrahiert, der Abdampfückstand mit 80%ig. A. aufgenommen und die SS. in die Ba-Salze übergeführt. Das Salz der Milchsäure bleibt in Lsg., während die Salze der Äpfelsäure und event. der Wein- und Bernsteinsäure ungelöst bleiben. Weinsäure wird als Weinstein bestimmt, Äpfelsäure mit  $\text{KMnO}_4$  titriert, Bernsteinsäure ausgeäthert u. Oxalsäure als Calciumoxalat bestimmt. Milchsäure ließ sich stets in größeren Mengen nachweisen, Äpfel- und Oxalsäure in geringen Spuren, Wein- und Bernsteinsäure konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Bei der Unters. einer Reihe von Honigproben fand Vf. folgende Werte für 100 g Honig: Gesamt-S. = 12,0—20,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; Gesamt-flüchtige S. = 1,6—1,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; Ameisensäure nach dem Quecksilberoxydverf. 0,0021—0,0063 g, nach dem Kohlenoxydverf. 0,0019—0,0055 g; Milchsäure 0,0198—0,0252; Äpfelsäure 0,0013—0,0030; Phosphorsäure 0,0250—0,0320. (Pharm. Zentralhalle 52. 1051—53. 5/10. München. Vortrag, gehalten auf der 83. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Karlsruhe 1911.) GRIMME.

## Pharmazeutische Chemie.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** (Forts. von S. 634.) *Arsenocerebrin* ist eine Kombination von Extr. cerebri und Natr. cacodylicum, die in fl. Form in sterilisierten Ampullen in den Handel kommt und gegen Epilepsie angewandt wird. — *Glutannin*, ein neues Mittel gegen Diarrhöe, ist eine Verb. von Tannin mit dem Eiweiß des Weizenmehles. — *Hyperol* ist festes  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nach J. MILBAUER eine Verb. von gleichen Mol. Harnstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , der zur Haltbarmachung etwas Citronensäure zugesetzt ist. Weißes Krystallpulver, l. in W. und A., zerfällt bei 60° in O, W. und Harnstoff. Enthält 34%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . — *Jodocitin* ist ein neues Jodpräparat, in welchem das Jod an Lecithin und Eiweiß gebunden sein soll. Enthält nach NEUBERG in der Tat 0,06 g Jod pro Tablette, doch ist das Jod zum Teil, nämlich zu 0,024 g, anorganisch gebunden. — *Kranitpastillen* enthalten 0,0005 g P in metalloidischer Form. — *Uro-Lenicettabletten* ist eine neue Bezeichnung für die aus Lenicet und Hexamethylentetramin bestehenden, zum innerlichen Gebrauch bestimmten Lenicettabletten. Zur Herst. von Lenicetlsgg. ex tempore, welche neben Alkalineutralsalzen essigsäure Tonerde und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in haltbarer Form enthalten, dient das bisher *Liquat* genannte *Liquatsalz*. — *Aponal*, ein neues Schlafmittel, ist Amylenhydratcarbaminat, erhalten aus Harnstoffchlorid und Amylenhydrat.

*Crotalin* wird durch Ausdrücken der Giftdrüsen der Klapperschlange gewonnen. Das Gift wird sodann getrocknet, pulverisiert und nach einem bestimmten Verf. präpariert. Dient neuerdings als Mittel gegen Epilepsie. — *Joha* ist eine Verreibung von Salvarsan mit Jodipin und wasserfreiem Lanolin, die 40% Salvarsan enthält. — *Mercinol* ist eine Bezeichnung für das Breslauer graue Öl, welches aus 4 g Hg, 2 g Lanolin und 6,5 g Ol. Derizini besteht. — *Otalgan* ist eine Lsg. von Opium-



extrakt und Antipyrin in nahezu wasserfreiem Glycerin. — *Ozofluin* ist ein neues Fichtennadelbad, welches neben dem Trockenextrakt der Fichtennadeln deren flüchtige äth. Öle und einen unschädlichen, fluoreszierenden Farbstoff enthält. — *Satopen* ist ein neues Chinin-Eisenpräparat in fl. und Tablettenform, welches außerdem Brom, Kalk und Glycerophosphorsäure enthält. — *Silberatoxyl* ist das Monosilbersalz der p-Aminophenylarsinsäure; dient zur Behandlung der Sepsis und enthält 33% Ag und 23% As. — *Lenirenin* besteht aus Lenicet und frisch gefälltem, getrocknetem Aluminiumhydroxyd mit 0,04%<sub>100</sub> Nebennierensubstanz und 2% Cocain in höchst feiner Staubform. — *Digityl* wird nach E. KANTOROVICZ durch Extraktion der Digitalisblätter mittels hochgespannten Wasserdampfes gewonnen; zur Aufhebung der Digitalisebenenwirkungen sind dem Präparat anscheinend Baldriantinktur und Menthol zugesetzt worden. — *Jodostarin* ist Taririnsäuredijodid, weiße, geruch- und geschmacklose Krystalschuppen, F. 49°, unl. in W., wl. in k. A., ll. in den Fettlösungsmitteln. Enthält 47,5% Jod. — *Ureabromin* ist eine Verb. von Harnstoff und CaBr<sub>2</sub> von der Formel CaBr<sub>2</sub>·4CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>, farb- und geruchlose Krystalle, F. 186°, ll. in W. und A., Geschmack kühlend und etwas bitter. Enthält 36% Brom. (Pharmaz. Ztg. 56. 654. 16/8. 677. 23/8. 738. 13/9. 759. 20/9. 820. 11/10. 827. 14/10.) DÜSTERBEHN.

**Aufrecht**, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel und pharmazeutischer Spezialitäten*. *Paternosterpillen* von E. PATERNOSTER in London S. E. enthalten Campher, Guajacharz, Pfefferminzöl, Stärkepulver und Enzianwurzel. — *Dr. med. Thisquens Jodarsid-Rheumacidpillen*, im Durchschnitt 0,42 g schwer, enthalten 14,40% Salicylsäure, 1,28% Jod, 23,75% CaCO<sub>3</sub>, ferner Zucker, Stärke, Extraktivstoffe, Fenchelöl und Pflanzenreste. — *Verkalbin* von Apotheker H. WEITZ in Berlin besteht in der Hauptsache aus Borsäure, salicylsaurem Na, verschiedenen Pflanzenpulvern und Harzen, insbesondere Myrrhe und *Asa foetida*. — *Dr. Aders Florandol* besteht in der Hauptsache aus Eiweiß (Casein), Kakaopulver, Bohnenmehl (wahrscheinlich auch Linsenmehl) u. Salzen, unter denen NaCl u. Natriumphosphat überwiegen. — *Menstruationstropfen „Frebar“* dürften ein alkoh.-wss. Destillat aus Melissenkraut, Zimt und Nelken sein. — *Oja*, ein nach Kölnisch W. riechendes Haarwaschmittel der Ojagesellschaft Berlin, eine etwas trübe, gelbliche Fl., ist ein parfümierter, wss., mit 1,5% Soda versetzter Auszug einer inulinhaltigen Droge, vermutlich Rad. Bardanae. — *Dr. Schleimers aromatisches Katal-Sauerstoffbad* der Aktiv-Sauerstoffgesellschaft m. b. H. in Charlottenburg besteht in der Hauptsache aus Natriumperborat und einem parfümierten Gemenge von MgO u. NaHCO<sub>3</sub>.

*Digityl* der Chemischen Fabrik TELLUS in Berlin besteht aus einem 3,55% A. enthaltenden wss. Auszug von Digitalisblättern. — *Libidol* der Chemischen Fabrik TELLUS in Berlin ist vermutlich eine Lsg. von Yohimbin in einem alkoh. Auszug der Colanuß. — *Dr. J. Schaefers physiologisches Nährsalz* von Dr. J. SCHAEFER in Barmen ist ein Gemisch aus 19,5% NaCl, 0,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 39,5% glycerinphosphorsaurem Na, 40,00% glycerinphosphorsaurem Ca, 0,5% glycerinphosphorsaurem Fe. — *Gloria-Tonic*, 0,35 g schwere Tabletten gegen Gicht und Rheumatismus, enthalten pro Tablette 0,05 g KJ und 0,02 g Fe, außerdem Stärke, Kakao, Zucker u. Pflanzenreste. (Pharmaz. Ztg. 56. 826. 14/10. 839. 18/10. Berlin.) DÜSTERBEHN.

**K. Feist**, *Untersuchung der Zusammensetzung von Mothersills Seasick Remedy*. Das Mittel besteht aus je 8 hellroten u. hellbraunen, ca. 0,25 g schweren Pulvern. 1,02 g der roten Pulver bestanden aus 0,30 g Rohrzucker, 0,65 g Monobromcampher und 0,05 g Kaffein, 0,99 g des braunen Pulvers aus 0,07 g Kaffein, 0,60 g Monobromcampher, einer organischen S., wahrscheinlich 0,0182 g Citronensäure, 0,2918



(Differenz) Zimtpulver und einer Spur Cumarin. (Apoth.-Ztg. 26. 798. 20/9. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

C. Courtot, *Die Formen des Jods im Jodtanninsirup*. Vf. hat festgestellt, daß sich im Jodtanninsirup  $\frac{4}{5}$  des Jods in Form einer neutralen, organischen Jodtanninverb. und nur  $\frac{1}{5}$  als HJ befinden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 299 bis 302. 1/10.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Kaemmerer, *Über die Interferenzerscheinungen an Platten optisch-aktiver, isotroper, durchsichtiger Krystalle im konvergenten polarisierten Licht*. Vf. gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die optisch-aktiven, isotropen Krystalle geben im konvergenten polarisierten Licht Interferenzbilder, deren Kurven gleichen Gangunterschiedes und gleicher Polarisationsrichtung Kreise sind. Dunkle Kreuze oder Spiralen treten nie auf. Rechts- und linksdrehende Krystalle kann man am Wandern der Interferenzkurven und an den Farbenänderungen im weißen Licht unterscheiden, wie bei zur optischen Achse senkrechten Quarzplatten. — 2. In den gewöhnlichen Polarisationsapparaten für konvergentes Licht können — hauptsächlich infolge der geringen Doppelbrechung der natürlich aktiven isotropen Körper — charakteristische Abweichungen von den Erscheinungen im parallelen polarisierten Licht nicht festgestellt werden. Selbst wenn man diese Körper in einer Immersionsfl. beobachten wollte, hätte man zum Hervorbringen für konvergentes Licht charakteristischer Interferenzerscheinungen Krystallplatten und Apparate von dem üblichen und praktisch erreichbaren Maß weit überschreitenden Dimensionen nötig. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 20—29. 30/9. Dresden.) ETZOLD.

V. Rosicky, *Über den Topas von Japan*. 195 Krystalle wurden genau untersucht. Die von DITTRICH ausgeführte Analyse bestätigt PENFIELD und MINORS Befund, daß mit der Zunahme des W. der Achsenwinkel und D. abnehmen. Ausführlich werden die Wachstums- u. Auflösungsakzessorien beschrieben.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	H <sub>2</sub> O	Summe	ab O = F	Summe
31,99	55,25	18,49	1,83	107,56	7,78	99,78.

(Abh. böhm. Akad. 1910. Nr. 23. 68 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 21—23. 30/9. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

Federico Millosevich, *Neue Formen des Berylls von Elba*. Vf. berichtet über Unterss. elbanischer Beryllproben aus dem Museum in Florenz. Als neu beschrieben werden folgende Formen: {10 $\bar{1}$ 3}, {10 $\bar{1}$ 14}, {55 $\bar{1}$ 07}, {3365}, {4489}, {11 $\bar{2}$ 10} (?), {3255}, {5499}, {8191}. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 138—44. 6/8.) ROTH-Cöthen.

Leon H. Borgström, *Mineralogische Notizen*. Selenhaltiger Lillianit von Iilijärvi bildet, begleitet von Bleiglanz und anderen sulfidischen Erzen, längliche Körner. Härte 2—2,5, D. 7,22. Nach Analyse 1. ist die Formel 3PbS·Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Nach den Spaltungsrichtungen ist das Mineral entweder rhombisch oder tetragonal. — Bleiglanz von Uskela ist durch seinen hohen Ag-Gehalt bemerkenswert. Analyse 2.

	Pb	Ag	Cu	Zn	Fe	Bi	Sb	S	Se	Gangart	Summe
1.	43,83	0,88	2,65	0,49	1,23	26,43	5,30	15,93	2,97	—	99,71
2.	88,21	0,74	—	—	0,23	—	0,90	13,63	—	1,78	100,49.



*Wikit* und *Loranskit* von Impilaks aus Feldspatbrüchen in jungarchaischen Pegmatitgängen am Nordufer des Ladogasees. Für 8 verschiedene Typen, auf deren teilweise beträchtlichen Scandiumgehalt CROOKES aufmerksam gemacht hat, werden Wassergehalt, D. und kristallographische Eigentümlichkeiten angegeben. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt. Vf. möchte die mit Wikit verwandten Mineralien als besondere Gruppe betrachten; die uranreichen Glieder sollen Wikit, die yttriumreichen Loranskit genannt werden. Die große Ähnlichkeit dieser Silico-Niobotitanate mit dem Paraniobat Samarskit wird hervorgehoben. (Geol. Fören. Förhandl. 32. 1525—45; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 36—38. 30/9. Ref. GOLD-SCHMIDT.) ETZOLD.

H. Laubmann und A. Cathrein, *Über Cordierit-Pinit vom Düllenberg im ostbayrischen Grenzgebirge*. Vf. konnten an vielen Stücken nachweisen, daß Pinit, das Umwandlungsprod. des Cordierits, im ostbayrischen Grenzgebirge in genau derselben Weise auftritt, wie er von verschiedenen Fundstellen in Tirol bekannt ist. Die bayrischen Pinite wurden wie die Tiroler mit Andalusiten verwechselt, daher erklärt sich ihre Übergehung in der Literatur, sie unterscheiden sich durch ihre Gedrungenheit u. rhombisch elliptische Form von den letzteren, die schlanker sind u. quadratoide Gestalt aufweisen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 11—19. 30/9. Innsbruck.) ETZOLD.

G. Stafford Whitby, *Über Pilolit und sein Vorkommen in China*. Am Oberlauf des Jantse-King kommt auf Sprüngen im Gestein ein handschuhlederartiger Bergkork vor, der u. Mk. aus feinen, verfilzten Nadeln besteht, bei 100° reichliches W. abgibt, bei höherem Erhitzen noch mehr W. verliert, sich an der Bunsenflamme stark zusammenzieht u. in O leicht schmilzt. Nach der unten stehenden Analyse ist die Formel  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Chemisch weicht das Mineral erheblich von dem aus Schottland und Frankreich beschriebenen Pilolit ab, der wohl noch nicht als genügend definiertes Mineral gelten kann. Vf. möchte als Pilolit Varietäten von Bergkork bezeichnen, die 1. nicht zum Asbest gestellt werden können wegen hohen Wassergehalts u. Fehlen von Kalk in beträchtlicher Menge; 2. nicht als Serpentin-asbest bezeichnet werden können wegen des relativ geringen Gehaltes an Magnesia, und 3. die beim Erwärmen abgegebene Wassermenge aus der Atmosphäre allmählich wieder vollständig aufnehmen.

H <sub>2</sub> O (bei 100°)	H <sub>2</sub> O (Totalgehalt)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Summe
6,06	18,12	54,94	14,83	0,55	10,94	99,38.

(Min. Mag. 15. 294—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 20—21. 30/9. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

G. F. Becker, *Beziehungen der Radioaktivität zur Kosmologie und Geologie*. Nach der Korpuskulartheorie von J. J. THOMSON sind die schweren radioaktiven Elemente hochgradig endotherm und können daher nur unter großen Energievorräten, z. B. bei der wärmeerzeugenden Kondensation des einstigen terrestrischen Gasballes entstanden sein, wie sie umgekehrt unter den heutigen Bedingungen an der Erde wieder unter Energieabgabe in leichtere Elemente zerfallen. Die B. Ur- und Th-haltiger Mineralien ist besonders an granitische und syenitische Pegmatite geknüpft. Im Weltall erscheinen die schweren radioaktiven Elemente als die jüngsten und sind auf sich abkühlende MM. beschränkt, während sie den fein verteilten u. daher wohl sehr k. MM. der Sternnebel anscheinend ganz fehlen. Da sich das Alter der Erde nach verschiedenen Methoden zu 60000000 Jahren berechnet, und sich hieraus eine heutige Tiefenstufe von 42,2 m ergibt, während KOENIGSBERGER 38 m fand, so bedeutet die Differenz beider Werte die Erwärmung der Erde durch



radioaktive Substanzen, und die durch letztere bewirkte Zunahme des Gradienten beträgt also nur  $\frac{1}{10}$ ! Die radioaktive Erdrinde berechnet sich — gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität in ihr vorausgesetzt — zu 10 km Mächtigkeit. Die Auffassung, daß das Alter von Mineralien nach deren relativem Gehalt an Uranium gegenüber Helium oder Blei ermittelt werden könnte, wird vom Vf. verworfen, da die betreffenden Minerale oft infolge starker Verwitterung die Gemengteile nicht mehr in dem typischen Mengenverhältnis führen, und da die von RAMSAY für Radium ermittelte Halbierungskonstante in ihrer Größe wohl von äußeren Bedingungen sehr abhängig sein dürfte. (Bull. Geol. Soc. Amer. 19. 113—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 56—57. 30/9. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

William Harvey Mc Nair, *Ursprung der canadischen Apatite*. Der meiste Apatit kommt in Canada Lager bildend in dem dem Gneis eingeschalteten Grenvillekalkstein vor, begleitet von Graphit, Magneteisen, Anhydrit etc. Eigentliche Gänge sind nach Vf. nicht vorhanden. Bezüglich der Genesis ergeben sich folgende Schlüsse: 1. In Zers. begriffene organische Stoffe haben die Fähigkeit, Phosphorsäure auch aus sehr verd. Lsgg. zu absorbieren. 2. Jedes Phosphatlager (ausgenommen der eigentliche Apatit) kann als direkt oder indirekt organischen Ursprungs angesehen werden. 3. Phosphate von bekannter organischer Entstehung können F aus W. aufnehmen und zur B. des eigentlichen Apatitmoleküls Anlaß geben. 4. Untrügliche Beweise liegen vor, daß dieser Vorgang sich in früheren geologischen Zeiten ereignet hat. 5. Die umgebenden Gesteine enthalten Phosphorsäure nur in Form von Apatit oder als molekulare Beimischung. 6. Die canadischen Apatite kommen in Ablagerungen vor, die mindestens zu einem beträchtlichen Teil geschichtet sind. 7. In Begleitung des Apatits findet sich Calciumsulfat als Anhydrit, eine zweifellos sedimentäre Substanz, sowie Kalkspat, Gips und Magneteisen, die anscheinend auf organischem Wege entstanden sind. 8. Die färbende Materie im Apatit u. im begleitenden Kalkstein ist eine organische Substanz. 9. Die Apatitkrystalle und in geringerem Grade auch begleitende Mineralien sind später korrodiert worden. Der Kalkspat enthält abgelöste Teile von Apatit. — Hieraus ergibt sich bezüglich des Zustandes, in dem sich der canadische Apatit befinden haben muß, ehe er seinen gegenwärtigen Zustand annahm, das folgende: 1. Die canadischen Apatite sind das endliche Prod. einer Anhäufung phosphorsäurehaltigen organischen Materials, dessen Phosphorsäuregehalt wohl durch Verdampfen von Seewasser vermehrt worden ist. 2. Die so gebildeten Phosphate nahmen aus dem W. F auf u. bildeten so das eigentliche Apatitmolekül. F wurde in manchen Fällen durch eine wechselnde Menge Cl vertreten, so daß die verschiedenen Abarten des Apatits entstanden. Spätere Umwandlung verlied endlich dem Calciumfluorphosphat die Krystallgestalt des Apatits. 3. Das eigentümliche korrodierte Aussehen des Apatits ist auf die Wrkg. des Calciumcarbonats in noch mehr oder weniger fl. Zustände zurückzuführen. (Transact. Canadian Institute 8. 495—514; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 24—25. 30/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Das Vorkommen von Alstonit und Ullmannit in einem Barytwitheritgänge der New Brancepethkohlengrube bei Durham*. Neben dem vorherrschenden Baryt wurden in einer Verwerfungsspalte neun Mineralien gefunden. Rosa-roter Alstonit mit D. 3,65 wird bei Tageslicht bald mattweiß und besteht aus 67,3 BaCO<sub>3</sub>, 32,1 CaCO<sub>3</sub>, 0,1 MnCO<sub>3</sub>, sowie 0,2% Barytbeimengung. Der für England neue Ullmannit bildet Würfel und Oktaeder, die oft zum Teil aus Bleiglanz bestehen. D. 6,70. (Min. Mag. 15. 302—11; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 38—40. 30/9. Ref. BUSZ.) ETZOLD.



**Ferruccio Zambonini**, *Über die Anwendbarkeit der Gehaltsbestimmung an Uran und Blei in einigen Mineralien zur Ermittlung des Alters von Gesteinen, die sie enthalten.* Vf. weist nach, daß die von BOLTWOOD (Am. Journ. Science 1907. 77), R. J. STRUTT (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 388; C. 1910. II. 1721) und von HOLMES (S. 748) aufgestellten Beziehungen zwischen dem Gehalt an Pb und U und dem Alter der diese Metalle enthaltenden Mineralien, bezw. Gesteine unhaltbar sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 131 bis 138. 6/8.) ROTH-Cöthen.

**Aristide Rosati**, *Über den Fichtelit von Kolbermoor und Wunsiedel in Bayern.* Die Arbeit bringt Ergänzungen zu der vorläufigen Mitteilung des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 450; C. 1911. I. 256) über den *Fichtelit*,  $C_{16}H_{32}$ , F. 46°, monokline Krystalle. Bezüglich dieser ausführlichen kristallographischen und optischen Daten sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 212—17. 20/8.) ROTH-Cöthen.

**L. Ubbelohde und S. Woronin**, *Über die Einwirkung von Katalysatoren auf Erdöl. Ein Beitrag zur Frage der Erdölbildung.* Der Übergang der Schmieröle in fl. Paraffine und Gase, Naphthene und H-ärmere Schmieröle geht unter H-Ver-schiebung vor sich. Die Vf. destillierten daher solche Öle unter Anwendung von Ni, Ton und Fullererde als Katalysator, wobei das entstandene Gas durch Durch-leiten von N oder durch Zuleiten von H entfernt wird. Die Verhältnisse ent-sprachen so einer natürlichen, sehr langsam verlaufenden Rk., bei der durch die Rk. gebildete Gase genügend Zeit und Gelegenheit hatten, völlig zu entweichen. Der zweite Fall, wo die Konzentration des H nahezu eine Atmosphäre betrug, bildete eine Analogie zu denjenigen natürlichen Verhältnissen, bei denen die Gase angesammelt wurden. Die angewandte Methode gestattete, in einer einzigen Operation zu verfolgen 1. die Abspaltung der Gase, 2. die Einw. verschiedener Partialdrucke entstehender Gase (H), und 3. die Beschaffenheit der fl. Destillate. Bezüglich der Einzelheiten und der experimentellen Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. Die erhaltenen Öle waren zu dunkel gefärbt, als daß die Refraktion bestimmt werden konnte. — Bei den Gasanalysen wurden nicht unerhebliche Mengen von  $CO_2$  und CO gefunden. (Petroleum 7. 9—13. 4/10. Karlsruhe.) BLOCH.

**D. Lohmann**, *Über Schwefel im Erdöl.* Wenn der Schwefel sich nicht im Rückstand anreichert, sondern gleichmäßig mit dem Öl verbrennt, so kann man zu seiner Best. die ENGLERSche Methode oder deren Modifikationen anwenden. Der Vf. benutzt bei allen Ölen, selbst für Benzine und Kerosine, die BERTHELOT-MAHLERSche Calorimeterbombe. Aus einer LUNGE-REX-Pipette werden 1—1,5 g in das Platinschälchen der Bombe getropft. Für Benzine hat man 10, für Kerosine 15, für Gasöl 18, für Brennöle, Schmier- und Rohöle 20, für Asphalt, Koks und Kohle 25 Atm. nötig. Die Verbrennungsgase werden in eine Lsg. von 2 g  $Na_2CO_3$  in 25 ccm W. geleitet. Nach dem gründlichen Auswaschen der App. mit W. dampft man die Gesamtsg., welche nun etwa 250—300 ccm beträgt, auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm ein, filtriert vom ausgeschiedenen Eisen- und Aluminiumoxyd heiß ab, wäscht mit etwa 60 ccm h. W. nach, säuert die klare Lsg. mit 7,5 ccm konz. HCl an, erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade, bis sämtliche  $CO_2$  ausgetrieben ist, und fällt heiß mit 10 ccm 10%ig.  $BaCl_2$ -Lsg., fügt zum Nd. nach dem Ab-gießen 3 Tropfen konz. HCl und 40 ccm  $H_2O$  und behandelt ihn wie üblich. Es müssen wenigstens 0,01 g  $BaSO_4$  zur Wägung gebracht werden. Enthält ein Öl weniger als 0,14% S, so müssen mehrere Bombeninhalte zusammengefügt werden.



Vom Vf. werden für raffinierte Benzine wenigstens 4, für Kerosine 2—4, für andere Destillate und für Rohöle 1—2 Verbrennungen gemacht.

Während der Dest. findet ein ganz erheblicher Verlust an Schwefel statt, der in Form eines Gases entweicht. Auch reichert er sich sehr regelmäßig im jeweiligen Rückstand an, während er bei den Destillaten nicht so gleichmäßig steigt. (Chem.-Ztg. 35. 1119—20. 7/10. Minatitlan, Mexiko.)  
BLOCH.

**Gioacchino de Angelis d'Ossat**, *Über ein hydrologisches Kriterium*. Vf. weist nach, daß man aus dem verschiedenen Gehalt an Trockensubstanz und dem hydrotimetrischen Verhalten eines Wassers nicht ohne weiteres, wie es oft geschieht, auf eine Verschiedenheit des Grundwassers schließen darf, sondern nur auf eine Verschiedenheit der Umgebung. Nur im Zusammenhang mit dem Studium der geologischen Schichten kann die hydrotimetrische Best. und die Ermittlung der chemischen Zus. Anhaltspunkte zur Erkennung der Herkunft eines Wassers geben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 144—48. 6/8.)  
ROTH-Cöthen.

**A. Lane**, *Untergrundwasser und seine Prüfung im Felde*. Vf. teilt die Untergrundwässer in: 1. juvenile (vulkanische oder magmatische), 2. meteorische, und zwar a) Regen- oder vadoses W., b) „begrabenes“ oder „connates“ W. Letzteres kann nach seiner Abstammung salzig oder süß sein. Gelangen Schichten unter den Seespiegel, so tritt Wasserzirkulation in ihnen ein, werden sie später von wasserundurchlässigen Schichten bedeckt, so hört die Zirkulation auf, bis sie durch orogenetische Prozesse oder vulkanische Bewegungen gehoben werden und unter Wiederbeginn der Zirkulation in verschiedenen Niveaus zutage treten. Solches W. wurde rings um den Oberen See in 600—1000 Fuß Tiefe angetroffen. Connates W. wird beim Aufsteigen durch Verminderung von Temp. und Druck Salze auskristallisieren lassen und sich dadurch vielfach selbst den Abfluß verstopfen, so daß es dem eindringenden vadosen W. nicht weichen kann, sondern mit diesem sich durch Diffusion vermischt. Nach VAN HISE geht die Zone der Verwitterung nach unten in eine Zone der Zementierung über. Regenwasser führt nur etwa 50 g gelöste Substanzen in 1000000 ccm, darunter besonders Cl, das aus dem Meerwasser etwas verdunstet, ferner hauptsächlich Ca, Mg, CO<sub>2</sub>, etwas N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. NO<sub>2</sub>, D. überschreitet nie 1,00. Die chemische Analyse gestattet daher die Unterscheidung von connatem u. vadosem W. Zum Schluß wird angegeben, wie der Geolog im Felde colorimetrische Analysen, Titrierungen und D.-Bestst., sowie solche der Lichtbrechung am W. vornehmen kann. (Bull. Geol. Soc. Amer. 19. 501—12; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 53—54. 30/9. Ref. JOHNSEN.)  
ETZOLD.

**R. Lepsius**, *Notizen zur Geologie von Deutschland*. Als tiefe Quellen bezeichnet Vf. die w. oder h. u. die sogenannten Mineralquellen, während die flachen Quellen in den Tälern und aus den Bergen austreten mit einer Temp., die ungefähr gleich der mittleren Ortstemp. oder niedriger ist. Von den Quellen von Naheim, Homburg, Crontal, Soden, Wiesbaden, Kiedrich und Kreuznach nimmt Vf. an, daß sie nicht juvenil sind, sondern aus sehr ausgedehnten Zuflüssen im Innern des Schiefergebirges gespeist werden, die sich an der großen Überschiebung längs des Taunus-südrandes aufstauen müssen und über den vorgelagerten Sericitschieferwall überfließen. Die Karlsbader Quellen dürften aus altpaläozoischem Schiefergebirge stammen, über das sich die Granitplatte geschoben hat. Auch die in permischem Quarzporphyr entspringende Teplitzer Therme dürfte ihre gelösten Substanzen alten Sedimenten entnehmen. Die Ansicht von SUESS über das Vorhandensein juveniler Wässer wird als praktisch unbrauchbar bezeichnet. Die Kohlensäure der tiefen Quellen entstammt nicht dem erkaltenden Magma, sondern rührt von Kalksteinen



her, die durch hohe Temp. oder die in der Tiefe beweglichere Kieselsäure zersetzt werden. Die Kohlensäureansammlungen in manchen Zechsteinsalzen sind nicht primär, sondern erst im Tertiär in die Salze geraten. Aus solchen Zechsteinsalzen stammt die  $\text{CO}_2$  der Solquellen von Gelnhausen, Orb, Salzmünster. In der Eifel und Wetterau finden sich  $\text{CO}_2$ -Quellen nur, wo Stringocephalenkalk in der Tiefe zersetzt wird, im Vogelsberge finden sich keine  $\text{CO}_2$ -Quellen. Die h. salzarmen Wildbäder Gastein, Pfäfers, Wildbad rühren von „tiefen“ salzreichen Quellen her, deren W. in Spalten heraufdestilliert u. wieder kondensiert wird. Die Anomalien der geothermischen Tiefenstufe dürften auf k. u. w. Wasserströme zurückzuführen sein. (Notizblatt der Ver. f. Erdkunde Darmstadt 29. 4—34; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 51—52. 30/9. Ref. STREMMER.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**P. de Sornay**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure im Boden*. Die übliche Methode zur Best. der Schwefelsäure im Boden — Einw. von  $\text{HNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  — ist, wie der Vf. an Zuckerrohrböden von Hawaii nachweisen konnte, ungenügend, um den gesamten S des Bodens anzuschließen. Der Aufschluß sollte mit  $\text{HCl}$  erfolgen, obgleich auch hier in manchen Fällen nicht die gesamten Sulfatverb. in Lsg. gehen, besonders bei Anwesenheit von viel Eisen und Aluminium. Man dampft 10 g des Bodens mit 1 g  $\text{KNO}_3$  und 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem Sandbad zur Trockene ein, glüht, dampft den Rückstand mit 25 ccm  $\text{HCl}$  auf dem Sandbad bis zur vollständigen Trockene ein, nimmt mit 20 ccm  $\text{HCl}$  und 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  auf, erhitzt wieder stark (nicht ganz bis zur Trockene!) 30—45 Minuten lang auf dem Sandbad, filtriert, wäscht bis zur Gesamtmenge von 100—125 ccm, fügt  $\text{BaCl}_2$  zu, erhitzt, konz. ein wenig und verfährt weiter wie üblich. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 133—36. Sept. Stat. agronom. Ile Maurice.) BLOCH.

**Oswald Claaben**, *Einige Winke zur Beschleunigung der Stickstoffanalyse*. Sie betreffen die Vorbereitung des Materials zur Verbrennung, die Art der Ausführung dieser selbst, sowie die Einstellung der Titrierlage. (Chem.-Ztg. 35. 1130—31. 10/10. Dormagen.) RÜHLE.

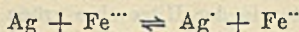
**Sigmund Hals**, *Die Hygroskopizität des Norgesalpeters*. Während 312 Tagen in der Originalpackung aufbewahrter Norgesalpeter hatte im Mittel, bezogen auf 100 kg, 3 kg Feuchtigkeit aus der Luft angezogen; er war nur leicht zusammengebacken und hatte keinen Schaden als Dünger erlitten (vgl. DINSLAGE, S. 1485). (Chem.-Ztg. 35. 1130. 10/10. Christiania. Staatl. chem. Kontrollstation u. Samenkontrollanstalt.) RÜHLE.

**O. Kallauner**, *Magnesiumbestimmung in Form von Magnesiumoxyd*. Die Best. von Mg in Form des Oxyds liefert sowohl bei alleinigem Glühen des kristallisierten  $\text{MgCl}_2$ , wie bei gleichzeitiger Ggw. von  $\text{HgO}$ , keine quantitativen Resultate, da stets eine gewisse Menge von  $\text{MgCl}_2$  unzers. zurückbleibt. Die Zers. kann durch Erhöhung der Temp. und Verlängerung des Erhitzens bei der BERZELIUSschen Methode durch mehrmals wiederholtes Abdampfen mit  $\text{HgO}$  beschleunigt werden. Nur in diesem Fall werden für die technisch-analytische Praxis genügend genaue Resultate erzielt. Die Zers. des  $\text{MgCl}_2$  bei 400—450° ist durchaus keine vollkommene. (Chem.-Ztg. 35. 1165—66. 19/10. Prag. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.



Erich Müller und Gustav Wegelin, *Zur maßanalytischen Bestimmung von Ferriessen mit Permanganat nach Reduktion mit Zink*. Vff. haben die in verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie empfohlene Angabe, bei der Reduktion von Ferriessen mit Zn zwecks Titration mit  $\text{KMnO}_4$ , das Zn mit Pt in Berührung zu bringen und dadurch die Reduktion zu beschleunigen, nachgeprüft u. gleichzeitig dabei die günstigsten Bedingungen bezüglich der Geschwindigkeit u. des Nutzeffektes bei der Reduktion von Ferrisalzlsgg. mit Zn ausfindig gemacht. Sie kommen dabei zu folgenden Resultaten: Die Reduktion von Ferrisalzlsgg. mit reinem Zn verläuft bei  $100^\circ \text{C}$ . zwar ziemlich schnell, aber unter schlechter Ausnutzung des Reduktors (ca. 10%). Für die Zwecke der Analyse ist es zur Erlangung genauer Resultate nötig, nach beendigter Reduktion sämtliches Zn in Lsg. zu bringen, da sich auf letzterem stets Eisen abscheidet. Da die Berührung des Zn mit Pt die Geschwindigkeit der Reduktion und die Ausnutzung des Reduktors nur verhältnismäßig wenig ändert, bietet es keinen Vorteil, das Zn mit Pt in Berührung zu bringen.

Die Verwendung von amalgamiertem Zn anstatt reinem bietet folgende Vorteile: Man braucht nur so lange das Metall einwirken zu lassen, bis sämtliches Eisen reduziert ist, also nicht alles Metall in Lsg. zu bringen, da auf dem amalgamierten Zn die Abscheidung von Fe ausbleibt. Die Ausnutzung des Reduktors ist eine 8—9-mal so große, da infolgedessen wenig Zn in Lsg. geht, so ist die Gefahr, daß kleine Mengen Eisen, welche als Verunreinigung in demselben enthalten sein können, Fehler verursachen, eine geringere. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist bei gleicher Oberfläche des Reduktors zwar geringer, als beim reinen Zn, man kann dieselbe aber vergrößern durch Vergrößerung der Oberfläche, ohne daß die in Lsg. gehende Menge wesentlich steigt, oder indem man etwas Kupfersulfat zusetzt. Kupfer und Silber beschleunigen die Reduktion offenbar deshalb, weil diese Metalle selbst mit beträchtlicher Geschwindigkeit  $\text{Fe}^{\text{III}}$  reduzieren und danach wieder durch das Zn ausgefällt werden. Da beim Ag die Rk.:



zu einem Gleichgewicht führt, das von der Temp. außerordentlich stark beeinflusst wird, und beim Cu das in Lsg. gegangene Cuprisalz die Titration mit  $\text{KMnO}_4$  beeinflusst, sind diese Metalle zur Reduktion ungeeignet. Da durch Zn der durch Behandeln mit Cu bewirkte Permanganatverbrauch auf einen sehr geringen Betrag herabgedrückt wird, so kann man bei der Anwendung von amalgamiertem Zn zur Reduktion von Ferrisalzlsgg. ohne Gefahr für die Genauigkeit der Eisenbest. zweckmäßig einige Tropfen einer molaren  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zusetzen, um die Reduktion zu beschleunigen, weil ja hier das Zn gar kein Cu aufkommen läßt.

Will man nicht mit dem BLAIRSchen Reduktor arbeiten, was sich nur bei fortlaufenden Eisenanalysen empfiehlt, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: 100 ccm der Ferrisalzlsg. (oder eine geringere Anzahl ccm zu 100 verd.) werden mit 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5—10 Tropfen molarer  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. versetzt. Nach Zugabe von 3—4 Stangen amalgamiertem Zn (Länge 5 cm; Durchmesser ca. 0,6 cm) wird unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  auf  $100^\circ \text{C}$ . erhitzt. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reduktion beendet. Natürlich braucht das Kupfersulfat nur bei der ersten Best. zugesetzt zu werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 615—23. [März.] Stuttgart.) BOSCH.

Jean A. Sanchez, *Neue quantitative Methode zur Trennung von Eisen und Mangan*. Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lsg. des Ferri- und Manganosalzes mit der genügenden Menge Pyridin, so fällt das gesamte Fe als Hydrat aus, während das Mn in Lsg. bleibt. Man erhitzt die Fl. zur Erleichterung der Abscheidung des Ferrihydrats und wäscht letzteres zuerst mit h. pyridin-



haltigem, darauf mit reinem W. aus. Man kann auf diese Weise 0,0005 g Mn von 1 g Fe trennen. Bei Ggw. von viel Mn neben wenig Fe empfiehlt es sich, den Ferrihydratniederschlag wieder in verd. HCl zu lösen und die Fällung mit Pyridin zu wiederholen. — Etwa vorhandenes Zn fällt teilweise mit dem Fe nieder; man löst den Nd. in verd. HCl auf und fällt das Fe durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  wieder aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 880—81. 20/9. bis 5/10.) DÜSTERBEHN.

**L. Dede**, *Gewichtsanalytische Bestimmung von Nickel und Kobalt*. Die neue Methode bedient sich der *Oxydation mit Kalium- oder Natriumpersulfat* in alkal. Lsg. Die Fällung von Ni und Co ist bei einem ganz geringen Alkaliüberschuß eine völlig quantitative; die Fällung erfolgt um so schneller, je geringer der Alkaliüberschuß ist. Der Alkaliüberschuß richtet sich nach der zugesetzten Menge Persulfat; nach der Zers. des Persulfats,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ , muß die Lsg. eben noch alkal. reagieren. Die Oxydation erfolgt bereits in der Kälte, der nicht körnige Nd. kann gut vom anhaftenden Alkali durch Auswaschen mit kaltem W. befreit werden. Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ -Salzen beeinträchtigen die Fällung; der Ammoniaküberschuß muß erst durch Alkaliüberschuß fortgekocht werden. — Man versetzt die Nickel-, bezw. Kobaltlg. mit einem ganz kleinen Überschuß über die berechnete Menge Alkalilauge, gibt kalt eine Lsg. von Kaliumpersulfat zu, läßt stehen, bis die Fl. (unter Umschütteln) farblos geworden ist (bei äußerst verd. Lsgg. über Nacht), dekantiert den Nd. sorgfältig bis zum Verschwinden der Alkalirk. mit k. W., sammelt auf einem Filter, verascht und reduziert im H-Strom. (Chem.-Ztg. 35. 1077. 30/9.) BLOCH.

**Henri Agulhon**, *Colorimetrischer Nachweis des Alkohols in Gegenwart von Aceton*. — *Farbenreaktionen gewisser organischer Gruppen in Gegenwart von Mineralsäuren und Kaliumdichromat*. Eine Lsg. von 0,5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 100 cem  $\text{HNO}_3$  von 36° Bé gibt mit einer Reihe leicht oxydierbarer, organischer Gruppen in der Kälte rasch eine blauviolette, in der Hitze eine grüne Färbung, welche beim Erkalten wieder in Blau übergeht. Auf einen Tropfen der Fl. oder ein Kryställchen der festen Substanz sind 2—3 cem Reagens zu verwenden. Diese Rk. wird in der Kälte von den Aldehyden, primären, sekundären und tertiären Alkoholen und allen Körpern gegeben, welche in ihrem Mol. eine dieser Gruppen enthalten, so vom Glycerin, Dioxyaceton, Mannit, der Glucose, Mannose, Lävulose, Lactose, Saccharose, Maltose, Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure und Ricinolsäure. Ä., Essigester und Ameisensäure geben die Rk. gleichfalls. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren tritt die Rk. nach einigem Schütteln ein, dagegen geben die gesättigten Fettsäuren und die Aminosäuren die erwähnte Färbung nicht. Die aliphatischen und rein aromatischen Ketone liefern im Gegensatz zu den Alkoholen diese Rk. nicht, bezw. geben erst nach einer halben bis mehreren Stunden eine olivgrüne Färbung. — Die Grenze der Rk. ist mit 0,5 cem einer 1%<sub>ig.</sub> Alkohol- oder Aldehydsg. und 3 cem Reagens erreicht. Durch Best. dieser Grenze läßt sich annähernd der Gehalt an A. ermitteln.

Bei den aromatischen Alkoholen und Aldehyden, sowie den hydroaromatischen Ketonen fällt die Rk. gleichfalls positiv aus. Phenol und die o- und m-Diphenole geben eine rotbraune, die p-Diphenole eine grüne Färbung. Das Tyrosin und die Chinone verhalten sich dem Reagens gegenüber indifferent. — In der Hitze geben auch die Ketone, die Oxalsäure, alle Ester (Fette und Öle) und das Anthracen die erwähnte grüne Färbung. Chinon erzeugt eine rote Färbung, dagegen verhalten sich Anthrachinon, die gesättigten SS. und die KW-stoffe auch in der Hitze negativ.

Ersetzt man in dem obigen Reagens die  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von 60° Bé,



indem man 3 Tle. S. mit einem Tl. 2%ig.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. mischt, so erhält man in den oben bezeichneten Fällen in der Kälte und in der Hitze eine grüne Färbung. — Gute Dienste leistet auch als Reagens eine Lsg. von 50 g  $KHSO_4$  in 50 ccm W., welches 0,5 g  $K_2Cr_2O_7$  gel. enthält. Dieses Reagens gibt in der Siedehitze mit allen Körpern, welche eine freie Aldehyd- oder Alkoholgruppe enthalten, ferner mit Ä., Essigester und den Cyclohexanon eine grüne Färbung, nicht aber mit den aliphatischen und aromatischen Ketonen und den ungesättigten Fettsäuren. Das letztere Reagens läßt sich daher zur Unterscheidung der fetten Öle verwenden, da es mit Oliven-, Lein- und Arachisöl keine Färbung gibt, wohl aber mit Ricinusöl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 881—85. 20/9.—5/10. Inst. PASTEUR. Lab. von G. BERTRAND.) DÜSTEREHN.

P. A. Yoder, *Ein polarimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Äpfelsäure und seine Anwendung bei Rohr- und Ahornzuckerprodukten.* (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 22. 329—50. 15/9. — C. 1911. II. 905.) STEINHORST.

Hugo Wiener, *Über quantitative Globulinbestimmungen mittels Ammoniumsulfatfällung und über die Reindarstellung von Globulinen.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß bei Ausfällung eines Serums mit einer bestimmten Ammoniumsulfatkonzentration außer der bei dieser Konzentration ausfällbaren Eiweißfraktion noch Teile von anderen Fraktionen, die sich in reinem Zustande erst bei höheren Ammoniumsulfatkonzentrationen als fällbar erweisen, mitgefällt werden, u. zwar desto mehr, je mehr von ihnen vorhanden ist, u. je näher ihre Fällungsgrenze der verwendeten Ammoniumsulfatkonzentration liegt. Diese fremden Fraktionen sind durch nachträgliches Auswaschen mit den entsprechend konz. Ammoniumsulfatlsg. nicht vollständig zu entfernen. Man erhält daher bei der gebräuchlichen Methode der fraktionierten Eiweißfällung im Serum durch Ammoniumsulfat stets zu hohe Werte. Bei Verwendung der nämlichen Ammoniumsulfatkonzentration ist der Fehler um so größer, je weniger verd. das Serum ist. Durch entsprechende Verdünnung des Serums kann dieser Fehler verringert oder sogar vermieden werden. Man erhält so erheblich kleinere, aber richtigere Werte für Globulin. (Ztsch. f. physiol. Ch. 74. 29—66. 31/8. [26/7.] Prag. Mediz.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) KEMPE.

Ugo Fabris, *Über die Bestimmung des Wassers im Honig.* Vf. benutzt das etwas abgeänderte Verf. von HOFFMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 1193; C. 1903. I. 55) oder die Best. mittels eines trockenen Luftstromes; in letzterem Falle läßt man die Honiglsg. von Filtrierpapier, das sich in einem geeigneten App. befindet, aufsaugen, wägt, leitet durch den App. bei 70—95° einen trockenen Luftstrom und wägt wieder; meist genügen 2 1/2 Stdn. zur Entfernung des W. Der App. und seine Handhabung werden an Hand einer Abbildung beschrieben. Das Destillationsverf. von HOFFMANN (l. c.) ist sehr rasch ausführbar und liefert Werte, die sich denen sehr nähern, die beim Trocknen im Luftstrom und nach dem Verf. von SHUTT und CHARRON (Chem. News 87. 195; C. 1903. I. 1441) erhalten werden; sie zeigen aber unter sich keine sehr gute Übereinstimmung und sind etwas höher als die Werte der anderen Verff. Die Best. des W. im Luftstrom liefert sehr konstante Zahlen, die mit denen des Verf. von SHUTT und CHARRON (l. c.), das am zuverlässigsten ist, sehr gut übereinstimmen. Trocknen im Vakuum bei 100° liefert zu hohe Werte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 22. 353—58. 15/9. [8/6.] Bologna. Lab. delle Gabelle.) RÜHLE.

F. Härtel und A. Kirchner, *Untersuchung von Citronat.* Die Unters. geschieht ähnlich wie bei Marmeladen (vgl. HÄRTEL u. SÖLLING, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs-



u. Genußmittel 21. 553; C. 1911. I. 1888); zur Best. des NaCl wird ein Teil der Aschenlsg. benutzt. Für die Güte des Citronats ist in erster Linie das verwendete Rohmaterial ausschlaggebend, indes spielt auch die Sorgfalt bei der Zubereitung eine Rolle, da schon durch ein nicht genügendes Auswässern der in Salzlake konserviert gewesenen Früchte der Geschmack ungünstig beeinflußt wird. Auch der Gehalt an Stärkesirup, der im übrigen zur Herst. von Citronat unbedingt nötig ist, scheint für den Geschmack nicht ohne Einfluß zu sein. Bei 21 Proben, deren Zus. angegeben wird, schwankte der Gehalt an wasserhaltigem Stärkesirup in der Frucht zwischen 11,52 und 30,86%, der Gehalt an Saccharose zwischen 14,30 und 50,03%. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 350—53. 15/9. [21/5.] Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. b. Hyg. Inst.) RÜHLE.

W. Bockermann, *Bestimmung des Seifengehaltes in konsistenten Fetten*. Die Seife wird durch Kochen des Fettes (bei Abwesenheit eines erheblichen Überschusses an fettem Öle) mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und absol. A. in A. gel., dann die M. mit PAe. ausgeschüttelt, ein aliquoter Teil desselben verdunstet und der Rückstand (unverseifbares Öl) gewogen. Die Differenz zwischen diesem Werte und 100 gibt den Gehalt an Seife an. Das Verf. gibt mit dem langwierigen HOLDESCHEN Verf. (Unters. der Mineralöle u. Fette, 1909) gute Übereinstimmung. (Chem.-Ztg. 35. 1066. 28/9. Tegel.) RÜHLE.

C. Niegemann, *Apparat zur Bestimmung der Hexabromidzahl in Ölen*. (Chem.-Ztg. 35. 1131. 10/10. — C. 1911. II. 1066.) HÖHN.

H. Enz, *Zum Nachweis des Thujons im Absinth*. Erwiderung auf die von E. PHILIPPE u. TH. V. FELLEBERG (vgl. S. 797) publizierte Kritik der Arbeit des Vf. (vgl. S. 576). (Schweiz. Wchsch. f. Chem. u. Pharm. 49. 507—8. 9/9. [August] Bern.) ALEFELD.

T. M. Price, *Eine Methode zur Trennung von Mischungen der sieben zum Färben von Nahrungsmitteln zugelassenen Teerfarbstoffe*. Die in den Ver. Staaten zum Färben von Wursthüllen etc. erlaubten Teerfarbstoffe sind *Amaranth*, *Ponceau 3 R*, *Erythrosin*, *Orange I*, *Naphtholgelb S*, *Lichtgrün SF gelblich* u. *Indigodisulfosäure*. Die Unters. ihrer Löslichkeitsverhältnisse führte zu folgender Trennungsmethode: Man verreibt ca. 0,2 g des Gemisches mit übersättigter Ammoniumsulfatlsg., filtriert u. wäscht mit Ammoniumsulfatlsg.; das Filtrat enthält *Amaranth* und etwas *Naphtholgelb S*, das sich durch Ausschütteln mit Essigester entfernen läßt. Aus der wss., mit Essigsäure angesäuerten Lsg. des in Ammoniumsulfatlsg. unl. Teils ist durch Ausschütteln mit Ä. *Erythrosin* zu isolieren. Die wss. Lsg. wird vom Ä. befreit und in der Hitze mit NaCl ausgesalzen; das Filtrat enthält *Lichtgrün SF gelblich* und *Naphtholgelb S*, das sich von ersterem durch Ausschütteln mit Aceton trennen läßt. Die wss. Lsg. des NaCl-Nd. gibt an Essigester bei 3-maligem Ausschütteln das *Orange I* ab; befreit man sie dann durch Erwärmen vom Essigester und gibt nach dem Abkühlen und Verdünnung mit W. 25%ig. Calciumchloridlsg., später noch SnCl<sub>2</sub>-Lsg. zu, so wird *Ponceau 3 R* ausgesalzen, während die Leukoverb. der *Indigodisulfosäure* in Lsg. bleibt und durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder zum blauen Färbstoff oxydiert werden kann. (Circular 180 des U. S. Department of Agriculture. Washington. Bureau of animal Industry. 5/6. [22/7.] 7 Seiten. Sep. vom Vf.) HÖHN.

Ch. Muller, *Analyse von Limonaden und Brauselimonaden*. Zusammenfassende Besprechung des Ganges der Unters. und der dazu verwendeten Verff. in einzelnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 158—71. September.) RÜHLE.



**Georg Grasser**, *Mikroskopische Untersuchung der Gerbstoffextrakte*. Die meisten der handelsüblichen fl. Extrakte und auch die festen Extrakte nach erfolgtem Auflösen scheiden beim Stehen einen unl. Bodensatz ab, der außer aus Phlobaphenen und Harzflocken auch aus Anteilen der Pflanzen besteht, aus denen die Extrakte gewonnen wurden. Diese Pflanzenreste geben bei Unters. u. Mk. Anhaltspunkte zur Beurteilung der Art des zu prüfenden Extraktes oder zur Erkennung einer etwaigen Verfälschung eines Extraktes mit einem anderen. Aus dem Bodensatze werden durch Behandeln mit 1%ig. NaOH die Phlobaphene, sowie wl. Gerbstoffe und Harzstoffe gel. und der unl. Rückstand durch Zentrifugieren von der Lsg. getrennt und u. Mk. untersucht. Vf. gibt eine Reihe von Skizzen der für verschiedene Gerbstoffe charakteristischen mkr. Bilder. (Collegium 1911. 349—55. 30/9. [23/8.] Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.) RÜHLE.

**Hans Wolff**, *Zur Kenntnis des Kienöls*. Nach eingehender Beschreibung der zur Prüfung von Terpentinöl auf Zusatz von Kienöl vorgeschlagenen Rkk. empfiehlt Vf. folgende Probe: 5 cem des Öls werden mit 5 Tropfen Nitrobenzol aufgekocht, dann 2 cem 25%ig. HCl zugefügt und 10 Sek. zum Sieden erhitzt. Dabei ergaben alle Kienöle unter heftiger Rk. eine starke Braunfärbung, und zwar war die Ölschicht braun gefärbt und die HCl braun bis schwarz. Terpentinöle gaben entweder keine Färbung oder eine hellgelbe, grünstichige Ölschicht und eine schwach hellbraun gefärbte HCl. Terpentinöle mit 5% Kienöl zeigten noch deutliche Rk. Alle Terpentinöle müssen zuvor destilliert werden.

Da Kienöl bedeutend stärker als Terpentinöl reduziert, hat Vf. diese Eigenschaft zur Unterscheidung benutzt. Als Reagens dient eine Mischung von je 4 cem einer  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. (1 g in 2,5 l W.) und einer Lsg. von Ferricyankalium (1 g in 500 cem W.). Hierzu werden 2—10 Tropfen (nicht mehr) des zu untersuchenden Öls gegeben und durchgeschüttelt. Bei Ggw. von Kienöl scheidet sich alsbald reichlich Berlinerblau ab, während durch Terpentinöl sich die Lsg. nur grün färbt. Der Unterschied ist so deutlich, daß 10% stets, 5% fast immer und auch noch 1% Kienöl in Terpentinöl zu erkennen war. Die Rk. ist event. mit einem Destillat Kp. 155—162° zu wiederholen. — Eine Modifikation der HERZFELD'schen Kalirk. hat sich sehr bewährt. 1 cem KOH (D. 1,3) wird mit Terpentinöl oder Kienöl geschüttelt und 5 Min. im Wasserbad erwärmt, darauf 3 cem W. zugefügt, wodurch die Trennung der Emulsion l. bewirkt wird. Bei Kienöl ist die was. Schicht stark braun, bei Terpentinöl wenig oder gar nicht gefärbt. (Farbenzeitung 17. 21—25. 7/10. 78—79. 14/10. Berlin. Lab. HERZFELD.) ALEFELD.

**J. Ziegler**, *Beitrag zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Trockenrückstandes in Tinkturen und Fluidextrakten*. Vf. bringt die Zahlen für D. und Trockenrückstand von 38 Tinkturen und 4 Fluidextrakten des D. A. B. V. Die D. wurde teils mit der WESTPHAL'schen Wage, teils mit dem Pyknometer bestimmt, der Trockenrückstand durch Eindampfen von 5, resp. 1 g (bei Extractum Hydrastis) auf dem Wasserbade mit nachfolgendem Trocknen bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz. (Apoth.-Ztg. 26. 868—69. 18/10. Borgholzhausen.) GRIMME.

**Mezger**, *Ein Fall von Schartenspurenachweis*. Zum Nachweise von Baumbeschädigungen erscheint eine Überführung des Täters auf Grund des Nachweises von Schartenspuren am Messer und dem damit zerschnittenen Holze aussichtsreich. Ein Verf., diesen Nachweis zu führen, wird an Hand einiger Abbildungen erörtert. (Chem.-Ztg. 35. 1109—10. 5/10. Stuttgart. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.



## Technische Chemie.

Rudolf Carl, *Technische Elektrochemie*. Bericht über den Stand in den Jahren 1909 und 1910. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 221—27. 15/9. 237—40. 1/10. Berlin.)

BLOCH.

K. Thumm, *Über die Beseitigung der flüssigen und festen Abgänge aus Anstalten und Einzelgebäuden*. In der vorliegenden Arbeit sind an erster Stelle die Grundlagen auseinandergesetzt, die bei der Errichtung von Einzelkläranlagen Berücksichtigung zu finden haben, wobei besonders die Punkte hervorgehoben werden, die in der Praxis zu Schwierigkeiten geführt haben, und die deshalb z. B. vor der Wahl eines Platzes für die Errichtung einer Anstalt beachtet werden müssen. Schließlich findet auch die *Desinfektion der Abwässer* ihre genügende Würdigung. Die Arbeit zerfällt demnach in folgende Abschnitte: a) Die Art und Menge der Abwässer u. reinen Wasser; — b) die Ableitung der Wasser; — c) Einrichtungen zur Desinfektion der Abwässer; — d) die Verff. zur Reinigung der Abwässer (mechanische und mechanisch-chemische Verff., wie Rechenanlagen, Absitzanlagen, mit chemischen Zuschlägen arbeitende Anlagen [Kohlebreiverf.]; — biologische Anlagen: Faul-, Fischteich-, künstliche u. natürliche biologische Verff., das Verff. der getrennten Schlammfäulung [Emscher Brunnen, Kremer-Imhof-Brunnen]). (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 42. 332—88. Okt. Berlin. Vers.- u. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit.)

PROSKAUER.

J. Buraczewski und S. Zbijewski, *Über die „blaue Säure“*. Leitet man in Nitrosylschwefelsäure, welche in  $H_2SO_4$  von 66° Bc. gelöst ist, unter Luftabschluß  $SO_2$  ein, so färbt sich die Lsg. ziemlich rasch tiefblau; bei fortwährendem Einleiten von  $SO_2$  wird sie nach 2—3 Tagen wieder ganz farblos, ohne daß im entweichenden Gas NO konstatiert werden kann. Wird nun in die entfärbte Fl. reines, trockenes  $CO_2$ -Gas eingeleitet, bis kein Geruch nach  $SO_2$  mehr auftritt, so bleibt die Fl. farblos. Wird aber der Kolben einige Tage zugeschlossen stehen gelassen, so färbt sich die Fl. allmählich wieder blau und beim Öffnen des Kolbens wird  $SO_2$ -Geruch wahrgenommen. Wurde eine auf dieselbe Weise mit  $SO_2$  und  $CO_2$  behandelte Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in  $H_2SO_4$  in eine flache Schale gegossen, so färbte sich die anfangs farblose Fl. rasch tiefblau, ohne daß  $SO_2$ -Geruch wahrgenommen werden konnte. Wurde auf feste Nitrosylschwefelsäure  $SO_2$ -Gas geleitet, so verflüssigte sie sich unter Blaufärbung; wurden dann trocknes NO-Gas u. trockne Luft dazu geleitet, so erstarrte die verfl. Masse; wurde nun NO- und Luftzufluß abgesperrt und längere Zeit  $SO_2$ -Gas und  $CO_2$  bis zur vollständigen Vertreibung der  $SO_2$  eingeleitet, so fand sich eine feste, geruchlose M. vor. Diese färbte sich in der Lsg. in wenig konz.  $H_2SO_4$  an den Stellen des Luftzutritts blau ohne  $SO_2$ -Geruch. Ein in einer zugeschlossenen Flasche in viel  $H_2SO_4$  gel. Teil wurde nach einigen Tagen blau, hier konnte beim Öffnen der Flasche ein ziemlich starker  $SO_2$ -Geruch konstatiert werden.

Die Vf. glauben, mit diesen Verss. den Beweis geliefert zu haben, daß die „blaue Säure“, die durch Reduktion der Nitrosylschwefelsäure entsteht, durch größere Massen von  $SO_2$  weiter reduziert werden kann, wie es zuerst auch WENTZKI angenommen, später (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 392; C. 1911. I. 1258) aber widerrufen hat. Das entstehende Reduktionsprod. ist sehr unbeständig u. oxydiert sich bei Luftzutritt sofort wieder zur blauen S. Bei Luftabschluß kann es sich auf Kosten der  $H_2SO_4$  oxydieren ( $SO_2$ -Entw.). Als bisher richtigste Auffassung der blauen S. erscheint den Vf. die Annahme WENTZKIs der Konstitution als nitro-



syliche Schwefelsäure. Es wäre dann das Reduktionsprodukt als *unternitrosylige Schwefelsäure* aufzufassen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 235—36. 1/10. Lab. f. allgem. und analyt. Chemie. Staatsgewerbeschule Krakau.) BLOCH.

**A. Berge, Rote Chromglasuren.** Vf. untersuchte an der Hand von Rohglasurversätzen die technischen Bildungsbedingungen für *Chromrot in Glasuren*. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 44. 581—84. 5/10. Bunzlau. Lab. u. Werkstätten d. Kgl. keram. Fachschule.) GROSCHUFF.

**R. Rieke, Die Plastizität der Tone.** Kritische Besprechung einer von ATTERBERG (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde 1. Heft 1. S. 4—37; vgl. S. 915) angegebenen Methode zur *Best. der Plastizität*, bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. (Sprechsaal 44. 597—99. 12/10.) GROSCHUFF.

**Siegemann und M. Gary, Die Verwertung der Abfälle aus den Kalksteinbrüchen der Kgl. Berginspektion Rüdersdorf in Kalkberge (Mark).** Eine Verwertungsmöglichkeit für diese Abfälle („Grutz“) wurde in der Verwendung des darin enthaltenen Kalkschotters als Zuschlag zu Beton und des vom Sand befreiten Lettens an Stelle von Ton zur Portlandzementfabrikation, sowie zu Tonwaren gefunden. Die zur Trennung des Schotters vom Letten und dieses vom Sand erbaute Schlamm-anlage und die zahlreichen angestellten Verss. werden eingehend beschrieben. Der Grobsand wird zur Mörtelbereitung oder als kalkhaltiges Düngemittel verwendet. Die Zus. wurde gefunden für:

	Letten	Grobsand
Glühverlust (meist CO <sub>2</sub> ) . . . . .	28,56%	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	24,16 „	10,7%
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,48 „	—
CaO . . . . .	30,40 „	47,2 „
MgO . . . . .	1,01 „	0,3 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,00 „	3,4 „
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	37,1 „
Bitumen . . . . .	—	0,8 „

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 1911. Ergänzungsheft I. 3 bis 44. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

**G. Charpy und S. Bonnerot, Über die Zementierung des Eisens durch festen Kohlenstoff.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 173; C. 1910. I. 1066 und F. WEYL, Metallurgie 7. 440; C. 1910. II. 1002.) Vff. haben bei einer Wiederholung ihrer Verss. festgestellt, daß bei einem Vakuum von 0,1 mm Hg, also bei völligem Ausschluß von Gasen, welche fähig sind, mit dem Metall und Kohlenstoff zu reagieren, eine Zementierung des Fe durch festen Kohlenstoff bei ca. 950° in keiner Weise erfolgt. Sobald jedoch der Druck 0,5 mm Hg überstieg, konnten Vff. unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in einigen Stunden eine deutliche Zementierung des Fe beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 671—73. [9/10.\*].) DÜSTERBEHN.

**Th. Geilenkirchen, Chemische und physikalische Reaktionen bei der Qualitätsstahlerzeugung, insbesondere im Elektrostahlofen.** (Vortrag vor dem Rhein. Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, 27/5. 1911.) Vf. bespricht in zusammenfassender Darst. die Theorie der Qualitätsstahlerzeugung. (Ztschr. f. angew. Chem. 24. 1948—56. 13/10. [S.S.] Remscheid.) GROSCHUFF.

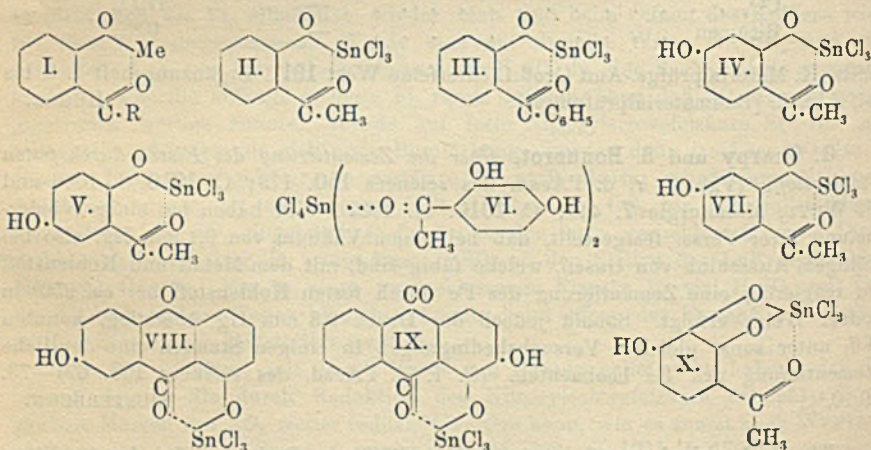


**Ph. Orth**, *Über die Viscosität von Zuckerlösungen*. Die Verss. wurden mit einem ENGLERSchen Viscosimeter an einem Krystallzucker und an Zucker von verschiedenem Reinheitsgrade (Zwischenprodd.) angestellt. Die Ergebnisse, die mathematisch durch Aufstellung zweier Gleichungen als allgemeiner Ausdruck der erhaltenen Gesetzmäßigkeiten verfolgt werden, sind, daß die Viscosität schnell mit fallender Temp. und mit steigender Konzentration zunimmt. Die Viscosität des Nichtzuckers beträgt im Mittel 96,5% derjenigen des Zuckers; sie ist etwas höher in k. und verd. Lsgg., ebenso wie in h. und konz. Lsgg., etwas schwächer in den umgekehrten Fällen. Die Viscosität der auf gleiche Grade BAUMF eingestellten Lsgg. der bei der Zuckerfabrikation erhaltenen verschiedenen Prodd. ist bedeutend geringer als die einer gleichstarken Lsg. reinen Zuckers. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 137—48. September.) RÜHLE.

**M. E. Pozzi-Escot**, *Klärung von Zuckersäften in schwierigen Fällen*. Zuckersäfte, die eine schleimige Gärung durchgemacht haben und schwer filtrierbar sind, werden durch Verwendung einer alkoh. Lsg. von Bleiacetat leicht geklärt u. filtrierbar. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 157—58. Sept. Lima [Peru]) RÜHLE.

**E. Altmann**, *Strohstoffabrikation in Rußland*. Beschreibung einer im Osten Rußlands gelegenen Strohstoffabrik. (Chem.-Ztg. 35. 979. 7/9.) KEMPE.

**P. Pfeiffer**, *Zur Kenntnis der Farblacke. I.* (Experimentell bearbeitet von **Z. Goldberg** und **J. Kuntner**.) Anschließend an S. 865 hat Vf. Farblacke und farblackähnliche Substanzen in reinem Zustand hergestellt. Die gewonnenen Zinnverb. der Oxyketone und Oxychinone stehen den Farblacken bezüglich der Konstitution insofern sehr nahe, als sie die ein-, resp. zweiwertigen Radikale  $\cdot\text{OSnCl}_2$  und  $\cdot\text{O} \rightarrow \text{SnCl}_2$ , deren Sn-Atome koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden sind, enthalten. Ihr allgemeines Konstitutionsschema läßt sich durch I. wiedergeben. Aus diesen Verb. entstehen die eigentlichen Farblacke durch Ersatz der

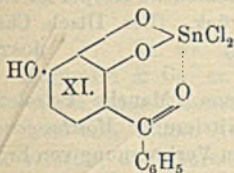


Chloratome durch OH-Gruppen. Der B. der Zinnlacke geht die B. einer Additionsverb. voraus. — Während Acetophenon mit  $\text{SnCl}_4$  das n. Additionsprod. gibt, erhält man aus seinem o-Oxyderivat unter gleichen Bedingungen ein etwa monomolekulares Gemenge von Additions- und Substitutionsprodd. Beim Erwärmen verschwindet die



primäre Anlagerungsverb., und es resultiert das reine Substitutionsprod.  $\text{Cl}_2\text{SnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Diese Verb. ist als inneres Komplexsalz der Formel II. aufzufassen; sie ist einer der einfachsten Repräsentanten farblackähnlicher Substanzen; auf ihren Konstitutionstypus lassen sich zahlreiche Farblacke beziehen. — Nahe verwandt ist die o-Oxybenzophenonverb. (III.), als Oxyderivate sind die Zinnverb. des Resacetophenons und Chinacetophenons (IV. und V.) zu betrachten. m- und p-Oxyacetophenon geben unter den angewandten Bedingungen keine Substitutionsprodd.

Auch beim Resacetophenon findet zunächst einfache Addition statt; als primäres Rk.-Prod. konnte VI. isoliert werden, welche Verb. in zweiter Phase in das Substitutionsprod. VII. übergeht. Leicht zugänglich ist auch die Sn-Verb. des Euxanthons (VIII.). — Von den Dioxychinonen wurde bisher am eingehendsten das *Alizarin* untersucht. Aus  $\text{SnCl}_4$  und Alizarin in h. Bzl. erhält man primär eine grünstichig braune Lsg., aus der sich allmählich ein violett-schwarzes Pulver absetzt (IX.). In dieser Verb. liegt der Fall einer ausgesprochenen intramolekularen Halochromieerscheinung vor. Die m-ständige OH-Gruppe übt eine stark auxochrome Wrkg. aus. An der Luft nimmt die Verb. schnell W. auf unter B. eines gelb-orangen Hydrats. Von einem solchen Hydrat leitet sich durch Ersatz der Cl-Atome durch OH-Gruppen der eigentliche Zinnlack des Alizarins ab; durch vor-



sichtige Hydrolyse der chlorhaltigen Verb. bei gewöhnlicher Temp. erhält man ein leuchtend orangefarbenes Pulver. In den Sn-Verb. des Gallacetophenons (X.) und Gallobenzophenons (XI.) liegen Disubstitutionsprodd. vor; beide addieren Benzol, ohne daß ihre Farbe dadurch wesentlich geändert wird.

*Zinnverb. des o-Oxyacetophenons* (II.), aus 1 Mol. o-Oxyacetophenon u. 2 Mol. *Zinntetrachlorid* in absol. Bzl. durch 2—3-stdg. Sieden; schwach gelbliche Kryställchen; F. ca. 238°; kaum l. in k. Bzl., Chlf., Aceton; wl. in k. A. und Eg. Beim Kochen mit den letztgenannten Mitteln erfolgt Lsg., wahrscheinlich unter Zers. Schüttelt man die Krystalle mit W., so behalten sie Glanz und Durchsichtigkeit; beim Kochen tritt Zers. ein. Mit w., wss. NaOH erhält man eine gelbe Lsg. — *Sn-Verb. des o-Oxybenzophenons* (III.), analog erhalten; hellgelbe, glänzende Blättchen; schm. bei ca. 250° zu einer braunen Fl.; unl. in k., etwas l. in sd. Bzl.; gut l. in k. Chlf. (hellgelb); kaum l. in k. A. und k. Eg.; beim Erwärmen erfolgt Lsg. (Zers.?). w. W. verändert nicht sogleich, sd. sofort vollständig. — *Sn-Verb. des Resacetophenons* (IV.); beim Mischen der Bzl.-Lsgg. von Resacetophenon und  $\text{SnCl}_4$  scheidet sich zunächst die Verb.  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$  (unrein) ab. Erhitzt man alsdann zum Sd., so geht dieses Prod. wieder in Lsg., und aus der klaren Fl. fällt der Zinnlack allmählich in Form hellgelber, durchsichtiger, glänzender Krystalle; beginnt bei ca. 235° zu einer tiefroten Fl. zu schm., bei ca. 248° ist der größte Teil der Schmelze zusammengeflossen; l. in Pyridin (fast farblos); unl. in sd. Bzl. und Chlf.; k. A. und k. Eg. verändern beim Schütteln nicht, beim Erwärmen tritt langsam Lsg. ein. Durch sd. W. wird der Körper allmählich zers. — *Sn-Verb. des Chinacetophenons* (V.), glänzende, tiefgelbe, prismatische Krystalle; zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temp., ohne vorher zu schm.; ll. in Pyridin (Lsg. orangestichig gelb); etwas l. in sd. Bzl. (gelbstichig); gut l. in A. und Eg. (hellgelb). Beim Schütteln mit W. tritt in einigen Minuten keine Veränderung ein, beim Kochen scheidet sich Zinnsäure ab.

*Sn-Verb. des Euxanthons* (VIII.), aus Euxanthon und  $\text{SnCl}_4$  in h. absol. Bzl.; kleine, orangegelbe Kryställchen; wird beim Erhitzen auf höhere Temp. zunächst rot, um dann in eine schwarze, teerige M. überzugehen; l. in Pyridin (orangegelb); kaum l. in Bzl., auch beim Kochen; gibt mit A. beim Schütteln allmählich eine



tiefgelbe Lsg.; k. W. ist ohne Einfluß, sd. zers. — *Sn-Verb. des Gallacetophenons* (X.), durch 2-stdg. Kochen von Keton und  $\text{SnCl}_4$  in Bzl.; tiefgelbes Pulver, das bei höherer Temp. sich zers., ohne vorher zu schm.; kaum l. in k. und h. Bzl. und Chlf.; gut l. in Pyridin (orange-gelb); l. in absol. A. (bräunlich-gelb). Behandelt man den Körper mit ganz wenig W., so geht er primär mit braungelber Farbe in Lsg.; nach wenigen Sekunden erstarrt die Fl. zu kleinen, gelbstichig-grauweißen, glänzenden Blättchen (Hydrat der Sn-Verb.). Viel W. verwandelt fast momentan in ein grauweißes Pulver. Das in Benzolatmosphäre neben  $\text{CaCl}_2$  aufbewahrte Prod. hat einen Benzolgehalt von stark 1 Mol. — *Sn-Verb. des Gallobenzophenons* (XI.); orangefarbenes Pulver; färbt sich beim Erhitzen auf höhere Temp. zunächst rot u. zers. sich dann zu einer schwarzen, teerigen M.; gut l. in Pyridin (orange-gelb). Versetzt man die Pyridinlsg. mit W., so entsteht eine gelbe Fällung. Kaum l. in Bzl.; beim Schütteln mit A. geht die Substanz allmählich mit tiefgelber Farbe in Lsg.; k. W. wirkt nicht ein, sd. zers. Der aus Bzl. abgeschiedene Körper ist stark benzolhaltig; bei  $110^\circ$  bleiben noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Mol. Bzl. zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2653—62. 23/9. [12/8.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

**Johann Walter**, *Einige Beobachtungen am Petroleum*. Manche Petroleumsorten geben nach Beobachtungen des Vfs. bei der Nitrierung *Moschusgeruch*, andere dagegen nicht. Vf. erhielt ferner bei der teilweisen Verbrennung von Erdöldestillaten, welche diese Rk. nicht gaben, Prodd., bei denen die Moschusrk. erhalten wurde. Vielleicht läßt sich diese Rk. benutzen, um die Herkunft oder die Bearbeitung der Handelsprodd. zu erkennen. Ferner weist Vf. darauf, daß sich Erdölrückstände vielleicht durch teilweise Verbrennung (vgl. Vf., DRP. 168291; C. 1906. I. 1199), wobei sich niedriger siedende Prodd., sowie SS. und Aldehyde bilden, verwerten lassen können. (Allgem. österr. Chemiker- u. Techniker-Zeitung 29. 129—31. 1/9.; Sep. v. Vf. Genf.) GROSCHUFF.

**Joachim Hausman**, *Einiges über die Verwendung von Abfallaugen zum Verlaugen von Petroleum*. Die Resultate der Arbeit sind die folgenden (vgl. auch S. 1484): Die aus dem Betriebe kommende Abfallauge enthält fast durchwegs größere Mengen nicht ausgenützter Natronlauge, die ohne weiteres nochmals zum Laugen verbraucht werden kann, wodurch eine Ersparnis von ca. 60% Natronlauge erzielt werden kann. Der Natrontest des mit der Abfallauge gelaugten Petrols wird nicht verschlechtert. Will man aus der Abfallauge Naphthensäuren darstellen, ist man durch Verwendung von nochmals gebrauchter Abfallauge doppelt im Vorteil. (Petroleum 7. 13—15. 4/10. Lemberg.) BLOCH.

**A. W. Hoppenstedt**, *Notiz über die Heizkraft einiger Gerbmaterien*. Die Heizkraft, bezogen auf vollkommen trockene Substanz, beträgt für:

gewöhnlichen Quebrachoextrakt . . . . .	5,710	Calorien
geklärten (Disulfit-) Extrakt . . . . .	5,265	„
Eichenextrakt . . . . .	4,952	„
Hemlockextrakt . . . . .	4,895	„
Kastanienextrakt . . . . .	4,248	„

Der Kohlenstoffgehalt beträgt für die aus den vier untersuchten Gerbmaterien dargestellten reinen Gerbstoffe in %: Quebracho 63,7, Eiche 59,8, Hemlock 57,4, Kastanie 52,1. (Journ. of American Leather Chemists Assoc. 1911. Aug.; Collegium 1911. 356. 30/9. Buffalo, N. Y. Lab. of SCHOELLKOPF & Co.) RÜHLE.

**A. W. Hoppenstedt**, *Diffusion der Gerbstoffe durch Gelatinegallerte*. Das Studium der Diffusionsfähigkeit der Gerbstoffe ist in Anbetracht der heutigen kom-



binierten Gerbverff. ebenso wichtig wie dasjenige anderer Eigenschaften. Nach den Verss. des Vf. diffundieren die verschiedenen Gerbstoffe verschieden schnell durch Gelatinegallerte; sie lieben sich nach der Diffusionsgeschwindigkeit in absteigender Reihenfolge wie folgt ordnen: Sumach, Divi-divi, Gambier, Kastanie, Myrobalanen, Eiche, Valonea, Algarobilla, Hemlock, Quebracho, Mangrove. Bei letzterer ist kaum von Diffusion zu sprechen, womit EITNERS Meinung (Der Gerber 1907. 780. 61), daß Mangrove kein echter Gerbstoff sei, sondern zwischen diesen u. vegetabilischen Farbstoffen stünde, in Einklang steht. (Journ. of Americ. Leather Chemists Assoc. 1911. Juli; Collegium 1911. 358—61. 7/10. Buffalo, N. Y. Lab. of SCHOELLKOPF & Co.)

RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 6c. Nr. 240035** vom 20/10. 1910. [27/10. 1911].

**Hofmann & Co. m. b. H.**, Lüdenscheid, *Verfahren zur Herstellung eines glycyrrhizinfreien, säurelöslichen Schaummittels aus der Süßholzwurzel (radix liquoritiae)*. Der wss. oder alkoh. Auszug der Wurzel wird mit einer S. bis zur stark sauren Rk. versetzt, der säurelösliche Anteil durch Erhitzen von dem säureunl. getrennt, die erhaltene Lsg. bis zur alkal. Rk. mit einer Base versetzt und zur Trockne verdampft.

**Kl. 8i. Nr. 240037** vom 12/3. 1910. [27/10. 1911].

**Richard Müller**, Eilenburg, *Verfahren zum Bleichen von Faserstoffen, z. B. von roher Baumwolle*. Man behandelt das Bleichgut mit einer wss. Lsg. von Alkali-hydroxyd oder alkal. reagierenden Salzen eventuell unter Zusatz kleiner Mengen katalytisch wirkender Metalloxyde oder Metallsalze, wobei die Fl. der Einw. eines Luft-, bezw. Sauerstoffstromes in der Weise ausgesetzt wird, daß die Luft oder der Sauerstoff nicht in direkte Berührung mit dem Bleichgut selbst gelangt.

**Kl. 8k. Nr. 240188** vom 25/12. 1909. [28/10. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zum Schlichten oder Appretieren von Fäden, welche einen Überzug aus Celluloseestern tragen*. Die Fäden werden mit einer Schlicht-, bezw. Appreturmasse behandelt, welcher Mittel zugesetzt sind, die aufweichende, quellende oder lösende Wrkg. auf die Überzugsschichten ausüben, wie z. B. A., Aceton, Essigäther, Acetyltetrachlorid, Acetin oder sonstige substituierte Alkohole, organische oder anorganische SS. u. dgl. Der Glanz des Fadens wird gegebenenfalls noch durch Lüstrieren oder in sonst üblicher Art erhöht.

**Kl. 8m. Nr. 240266** vom 1/3. 1910. [28/10. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren, Indigo und indigoide Farbstoffe aufzufärben*. Die Verküpfung und die Küpenführung werden bei Indigo und indigoide Farbstoffen außerordentlich erleichtert, wenn den Stamm- und Färbeküpen Anthrachinon oder eins seiner Derivate zugesetzt wird. Die Wrkg. des Anthrachinons und seiner Derivate in der Küpe beruht darauf, daß die Anthrachinonkörper sehr leicht reduziert werden und dann ihrerseits als Wasserstoffüberträger reduzierend auf den angewendeten Küpenfarbstoff einwirken. Statt Anthrachinon oder seine Derivate der Küpe zuzusetzen, können diese Körper auch den Küpenfarbstoffen selbst beigemischt werden. Man kann also durch Vermischen von Indigo, Indigweiß, Indigweißalkalisalz in Pulver,



Pastenform oder in Teigen mit Anthrachinon, Alizarin oder Anthrachinonderivaten zu Prodd. gelangen, die sich leichter und sicherer anwenden lassen als dieselben Indigopräparate ohne den Zusatz von Anthrachinonkörpern. In ähnlicher Weise wie Indigo lassen sich auch seine Derivate und Thioindigo und seine Derivate mit Anthrachinonkörpern vermischt in leicht verküpbare Handelsprodd. überführen.

Kl. 12k. Nr. 239997 vom 25/5. 1910. [26/10. 1911].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur direkten Abscheidung von reinem Ammoniumchlorid bei der Ammoniumsulfatgewinnung aus Destillationsgasen.* Bei den älteren Verff. gelangte das Chlorid in das Gaswasser und wurde bei dessen Dest. durch Kalk zers.; bei den neueren Verff., bei welchen die entteerten ammoniakhaltigen Destillationsgase direkt in das Säurebad eingeleitet werden, gelangen bei der Teerreinigung durch Kühlung oder Waschung die Chloride in das wss. Kondensat, das bei nicht zu großen Mengen dem Säurebad direkt zugesetzt wird, und auf diese Weise gelangt das Chlorid in die Sulfatlauge. Bei ununterbrochenem Betriebe entsteht dann eine Ammoniumsulfatlauge, die aus einer konz. Lsg. von Ammoniumsulfat mit wechselnden Mengen von Ammoniumchlorid und freier Schwefelsäure besteht. Hat sich die Lauge bis auf 12—15% mit Chlorid gesättigt, so fällt ein Sulfat mit etwa 1% Chlorid aus; eine solche Lauge bringt aber Anfressungen der Bleiteile hervor, und es soll ihre B. verhindert werden. — Die warme, mit Sulfat gesättigte Lauge, aus der das beim Betriebe bereits abgeschiedene feste Salz entfernt worden ist, und die etwa den obigen Prozentgehalt an Chlorid enthält, wird vorsichtig etwas abgekühlt, und dann scheidet sich, trotzdem die Lauge noch mit Sulfat gesättigt ist, zuerst das Chlorid in reiner Form aus, worauf die Lauge wieder in den Sättiger zurückgeführt wird.

Kl. 12k. Nr. 240190 vom 27/4. 1910. [28/10. 1911].

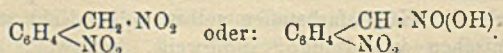
F. J. Collin, Dortmund, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus feuchten, Ammoniak enthaltenden Gasen und Schwefelsäure.* Beim Durchleiten der Gase durch den Säurewascher schlägt sich der größte Teil der im Gase enthaltenen Feuchtigkeit in dem Raum über der S. nieder. Um die hierdurch bewirkte Zuführung von Fl. zum Säurebad zu verhüten, soll im Gasraum oberhalb des Säurespiegels in geringem Abstand hiervon eine Heizeinrichtung vorgesehen werden.

Kl. 12i. Nr. 239952 vom 4/11. 1910. [24/10. 1911].

Rudolf Carl, Schmargendorf b. Berlin, *Verfahren zur Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen mit zirkulierendem Quecksilber als Kathodenmaterial.* Aus dem Quecksilber wird durch seitlich oder unterhalb des Zellenbodens angeordnete offene oder geschlossene Kanäle ein über die Zellen geführter, hydrostatisch geschlossener Ring gebildet, in welchem lediglich durch thermische Wirkungen eine gleichmäßige Zirkulation des Quecksilbers hervorgerufen wird.

Kl. 12o. Nr. 239953 vom 13/3. 1910. [26/10. 1911].

Société Chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, *Verfahren zur Herstellung der Nitrophenylnitromethane, ihrer Homologen und Derivate.* Man kann bei Anwendung einer mäßig starken oder starken Salpetersäure (z. B. 40—90%) ohne Druck, derart, daß das gebildete W. leicht entweichen und somit die S. innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen erhalten werden kann, die Nitrotoluole, ihre Homologen und Substitutionsprodd. in die entsprechenden Nitrophenylnitromethane überführen:





Zweckmäßig wird ein Überschuß von Nitrotoluol verwendet. Man erhält aus *o*-Nitrotoluol das *o*-Nitrophenylnitromethan, F. 67°, aus *p*-Nitrotoluol das *p*-Nitrophenylnitromethan, F. 91°, aus *p*-Chlor-*o*-nitrotoluol das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylnitromethan, F. 112°, aus *p*-Brom-*o*-nitrotoluol das *p*-Brom-*o*-nitrophenylnitromethan, F. 113,5°, aus *o*-Chlor-*o*-nitrotoluol das *o*-Chlor-*o*-nitrophenylnitromethan, F. 82°, aus *o*-Nitro-*m*-xylol das 3-Methyl-6-nitrophenylnitromethan, F. 86,5°, aus *o*-Nitro-*m*-xylol das 3-Methyl-2-nitrophenylnitromethan, F. 64°.

**Kl. 12o. Nr. 240074** vom 6/12. 1910. [26/10. 1911].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 18/2. 1910 ist anerkannt.)

**Oswald Silberrad**, Buckhurst Hill, Engl., *Verfahren zur Gewinnung von Isopren aus Terpentinöl*. Es wird der Terpentinöldampf unter vermindertem Druck der Einw. von Hitze ausgesetzt. Man erzielt so eine Ausbeute von 25 bis 50% Isopren.

**Kl. 12p. Nr. 239834** vom 25/4. 1909. [24/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231325 vom 23/2. 1909; C. 1911. I. 697.)

**Wilhelm Holtschmidt**, Köslin, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Indigoklasse*. Es wurde gefunden, daß man den bei dem Verf. des Hauptpatents verwendeten A. durch andere organische Fll., z. B. Ä., Petroleum, ersetzen kann; wendet man Ä. in Mischung mit etwas A. an, so kann man bei hinreichendem Zusatz von Ammoniak auch gleichzeitige Lsg. des Reduktionsprod. bewirken. An Stelle einheitlicher Metalle können auch Metallegierungen und Mischungen, auch gegebenenfalls Metallpaare der Berührungsspannungsreihe Anwendung finden, z. B. Platin und Eisen, Kupfer und Zink und Eisen, Kupfer und Aluminium oder Eisen in Form von Stangen, Blech oder Draht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von *Indigotin*.

**Kl. 12q. Nr. 240038** vom 26/10. 1910. [26/10. 1911].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-1-oxynaphthalin*. Die Chlorierung der leicht zugänglichen Arylsulfosäureester des 1-Oxynaphthalins liefert ausschließlich 4-Chlorderivate, aus denen man durch Abspalten der Arylsulfogruppe das 4-Chlor-1-oxynaphthalin, F. 116°, in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit erhält. Das 4-Chlor-1-oxynaphthalin findet in der Farbenindustrie Verwendung. Der als Ausgangsstoff zur Anwendung gelangende *p*-Toluolsulfosäureester des 1-Oxynaphthalins wird durch Kochen von 1-Naphtholnatrium mit *p*-Toluolsulfochlorid in Ggw. von A. erhalten. Er krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln, F. 83—84°. Er ist unl. in W., Alkalien und SS., zl. in A., ll. in Ä., Eg. und Bzl., wl. in Bzn. und Petroläther.

**Kl. 21r. Nr. 239877** vom 12/6. 1910. [23/10. 1911].

**Wolfram Lampen**, Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zur Gewinnung eines für die Herstellung von Metallglühfäden nach dem Pasteverfahren geeigneten lockeren Wolframpulvers*. Als Ausgangsmaterial wird *Wolframsäure* in besonders feiner Form verwendet, die mit feinverteiltem, gelbem oder rotem Phosphor innig vermischt in einer indifferenten Atmosphäre erhitzt wird.

**Kl. 22b. Nr. 240002** vom 31/5. 1910. [26/10. 1911].

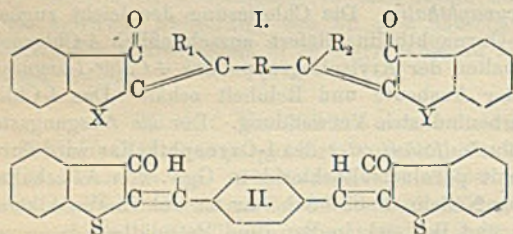
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß die aus sauer substituierten Dianthrachinonylen und Aminoarylcabonsäuren erhältlichlichen Einwirkungsprod. durch Kondensation in Farbstoffe übergeführt werden. Bei den-



jenigen dieser Einwirkungsprodd., welche sich von den Aminoaryl-o-carbonsäuren ableiten, findet bei der Kondensation die B. eines oder mehrerer Acridonringe statt. Falls die zur Verwendung kommenden Dianthrachinonylderivate außerdem die Möglichkeit weiterer Ringbildung bieten, wie dies z. B. bei dem 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl und dessen Derivaten der Fall ist, so kann ferner entweder der Acridonbildung vorgängig oder gleichzeitig mit dieser oder derselben nachgängig diese weitere Ringbildung bewirkt werden, u. es kann die letztere auch allein stattfinden. Sofern sich die Ausgangsprodd. von anderen als den o-Carbonsäuren ableiten, kommt nur diese weitere Ringbildung in Betracht. Wenn die verwendeten Verb. mehreren Ringschlüssen nacheinander unterworfen werden, können hierzu die gleichen oder verschiedene Kondensationsmittel verwendet werden. In einigen Fällen lassen sich die Ringschlüsse oder einer derselben schon mit der Einw. der Aminoarylcarbonsäuren auf die negativ substituierten Dianthrachinonyle zu einer einzigen Operation vereinigen. Das Kondensationsprod. aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl-4,4'-dianthrachinonyl-4,3,4',3'-diphenylacridon (erhältlich aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl und anthranilsäurem Kalium) und konz. Schwefelsäure liefert mit alkal. Hydrosulfit eine rote Küpe, aus der Baumwolle in violetten Tönen angefärbt wird. — 2,2'-Dimethyl-1,1'-anthrachinonyl-4,3,4',3'-diphenylacridon (dargestellt aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl und anthranilsäurem Kalium), gibt mit alkoh. Kali bei 130–140° einen Farbstoff, dessen Küpe Baumwolle braunviolett färbt.

Kl. 22a. Nr. 239916 vom 15/5. 1910. [24/10. 1911].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.** Es lassen sich Dialdehyde sowie nicht cyclische Diketone mit 2 Mol. von Körpern der Konstitution des Indoxyls oder Oxythionaphthens kondensieren. Dabei entstehen beständige Küpenfarbstoffe, die in üblicher Weise durch Überführung in ihre Leukoverb. zum Färben der tierischen und pflanzlichen Faser geeignet sind. Die Zus. der Prodd. entspricht der allgemeinen Formel I, wobei R



eliminiert sein kann oder einen die beiden Kohlenstoffatome verbindenden

Kohlenwasserstoffrest darstellt.  $R_1$  u.  $R_2$  können Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste, X und Y gleiche oder verschiedene Atome oder Radikale, wie S, —NH, O sein. Die Prodd. färben

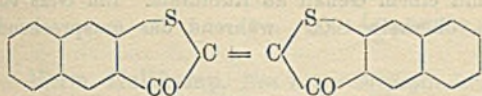
die Faser je nach der Art des angewendeten Dialdehyds, Indoxyls oder Oxythionaphthens usw. in Farbtönen, die die ganze Skala durchlaufen. So entsteht z. B. beim Zusammenbringen von 2 Mol. *Oxythionaphthen* mit 1 Mol. *Terephtalaldehyd* ein krystallinisches, gelbes Kondensationsprod. (II.). Der Körper läßt sich mit Alkali und Hydrosulfit leicht in eine schwach gelb gefärbte Küpe überführen, aus der die Leukoverb. sowohl auf Baumwolle als auch auf Wolle, je nach dem Grade der Alkalinität der Küpe, farblos bis bläulich aufzieht. Bei der Oxydation, z. B. beim Verhängen an der Luft, bildet sich auf der Faser der ursprüngliche gelbe Farbstoff zurück. — Behandelt man 1 Mol. Glyoxal, z. B. in Form der Bisulfitverb., mit 2 Mol. *Oxythionaphthen* in wss. oder alkoh. Lsg., so entsteht beim Erwärmen ein in bräunlichroten Nadeln krystallisierender Körper, der bei der Verküpfung eine dunkelgelbe Leukolsg. liefert, die die tierische und pflanzliche Faser gelb anfärbt;



beim Verhängen an der Luft erhält man tiefe bordeauxrote Töne, die beim Waschen einen gelblicheren Stich annehmen. — Man erhält unter Anwendung von *Indoxyl* an Stelle von Oxythionaphthen einen blauvioletten Farbstoff.

**Kl. 22e. Nr. 240118** vom 29/6. 1910. [26/10. 1911].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines blau-grünen Küpenfarbstoffes**, dadurch gekennzeichnet, daß man *Naphthyl-2-thioglykol-3-carbonsäure* nach den für Phenylthioglykol-o-carbonsäure bekannten Verf. durch



Ringschluß und Oxydation in *Naphthioindigo* nebenst. Formel überführt. — *Naphthyl-2-thioglykol-3-carbonsäure* kann aus der *2-Amino-3-naphthoesäure* in

analoger Weise wie die Phenylthioglykol-o-carbonsäure, z. B. durch Einwirkung von Polysulfiden auf Diazonaphthoesäure, Reduktion und Kondensation des erhaltenen Produktes mit Chloressigsäure, dargestellt werden, oder auch durch Umsetzung der Diazonaphthoesäure mit Thioglykolsäure. — *2-Thionaphthol-3-carbonsäure* stellt ein hellgelbes Pulver dar, schm., aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 275—276°. Die daraus durch Kondensation mit Chloressigsäure erhaltene *2-Naphthylthioglykol-3-carbonsäure* ist ein fast weißes Krystallpulver, F. 203°. Die Überführung der *Naphthyl-2-thioglykol-3-carbonsäure* in das entsprechende *3-Oxy(1)thioanthren* erfolgt beispielsweise durch Erhitzen mit Alkalien, Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen für sich; das *3-Oxy(1)thioanthren* kann dann durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium, Schwefel und dergleichen, in *Naphthioindigo* umgewandelt werden. — Der *Naphthioindigo* darstellende Küpenfarbstoff löst sich in Xylol, Chlf. usw. nur in Spuren; die ganz schwach gefärbten Lsgg. zeigen eine außergewöhnlich starke rote Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst er sich gleichfalls nur schwierig mit grüner Farbe. Die alkal. Hydrosulfitküpe ist rot gefärbt; beim Abstumpfen des Alkalis geht die Farbe allmählich in Gelb über. Der Farbstoff färbt die Faser in grünlichblauen Tönen an, die beim Seifen an Lebhaftigkeit zunehmen.

**Kl. 23e. Nr. 239828** vom 26/2. 1908. [24/10. 1911].

**Georg Nohl, Breslau, Verfahren zur Gewinnung eines Zwischenproduktes zur Herstellung von hochprozentigen, haltbaren Emulsionen** von Mineral-, Tier-, Pflanzen-, Teerölen und ähnlichen wasserunl. Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß fein zerteilte, möglichst fettfreie, proteinreiche Stoffe in getrocknetem und mäßig erhitztem Zustande mit starken Mengen hochkonz. Ätzalkalislsg. (annähernd 40% NaOH) ohne Wasserzusatz unter möglichst geringem Stickstoffverlust kurze Zeit bis zur Klumpenbildung verknetet werden, worauf man die M. langsam abkühlen läßt.

**Kl. 29b. Nr. 240082** vom 22/5. 1909. [27/10. 1911].

**Theodor Eck, Lodz, Rußl., Verfahren zur Herstellung einer beständigen kupferoxydulhaltigen Celluloselösung** darin bestehend, daß gewaschenes Kupferoxydhydrat mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. Hydrosulfat, in der Kälte reduziert, mit dieser genügend verd. Hydratpaste die Baumwolle getränkt und zum Schluß Ammoniak hinzugefügt wird. Es genügen schon 10% Kupferoxydulammoniak, um die Cellulose lsg. vollkommen haltbar zu machen.

**Kl. 29b. Nr. 240242** vom 30/5. 1908. [28/10. 1911].

**Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Groß Auheim, Verfahren zur Herstellung oxycellulosearmer Cellulosegebilde aus kupfertetraminsulfathaltigen Kupfer-**



*oxydammoniakcelluloselösungen.* Diejenigen Kupferoxydammoniakcelluloselsgg., in denen sich Kupfertetraminsulfat in gesättigter oder nahezu gesättigter Lsg. befindet, liefern nach dem Erwärmen bei der Koagulation wertvollere Celluloseprodd. als ohne Erwärmung; denn die aus derartigen, erwärmt gewesenen Celluloselsgg. ausgeschiedenen Fäden u. dgl. weisen einen geringeren Gehalt an Oxycellulose und in Verbindung damit höhere Festigkeit auf.

**Kl. 32b. Nr. 240085** vom 21/3. 1911. [28/10. 1911].

Alfred Stock, Breslau, *Glas* mit einem Gehalt an Rubidium. Ein Glas von der Formel  $Rb_2O, CaO, 6SiO_2$  schm. oberhalb  $1000^\circ$ , während das entsprechende Kaliumglas bei etwa  $900^\circ$  schm.

**Kl. 42i. Nr. 239886** vom 24/12. 1910. [23/10. 1911].

Ferdinand Graafen, Erfurt, und Otto Friese, Charlottenburg, *Vorrichtung zur kontinuierlichen Untersuchung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten.* Die zu untersuchende Fl. wird in einem Reaktionsraum in abgemessenen Mengen mit abgemessenen Mengen einer Reagensfl. zusammengebracht und entwickelt mit dieser Gase. Die Einrichtung zur fortlaufenden Abmessung der Fl. in den beiden Meßgefäßen u. die Absperrorgane (Hähne, Ventile, Flüssigkeitsabschlüsse od. dgl.) für den Einlaß der Untersuchungs- u. Reaktionsfl. in den Reaktionsraum und den Ab- laß der Gase oder der Gase und Fl. aus dem Reaktionsraum werden von einem gemeinsamen Antrieb aus selbsttätig direkt oder indirekt gesteuert.

**Kl. 42i. Nr. 239887** vom 22/12. 1908. [24/10. 1911].

Carl A. Hartung, Berlin, *Einrichtung zur automatischen Gasanalyse durch Zumischung einer bestimmten Gasart zu dem zu analysierenden Gase, bei der die Gase in getrennten Vorrichtungen zunächst abgemessen werden.* Zwischen die getrennten Meßvorrichtungen u. dem Reaktionsraum ist ein gemeinsames Flüssigkeits- sperrventil eingeschaltet, das gleichzeitig als Mischraum für die Gase dient.

**Kl. 48b. Nr. 240212** vom 17/7. 1910. [28/10. 1911].

Sand- und Steinzeugwerke C. Grosspeter, G. m. b. H., Groß Königsdorf bei Köln, *Verfahren zum Überziehen von Eisen- und Nickelplatten mit Kupfer, Messing, Bronze oder Zinn.* Die Alkalimetalle haben die Fähigkeit, die Legierung zwischen den Metallen der Eisengruppe mit denen der Kupfergruppe, die sehr träge erfolgt, zu beschleunigen.

**Kl. 80b. Nr. 240103** vom 14/12. 1909. [28/10. 1911].

The Exploration Company, Limited, London, *Verfahren zur Verbesserung von Porzellanerden.* Zur Entfernung des an Phosphorsäure gebundenen Eisens und zur Entfärbung der humusartigen Stoffe wird die Erde bei etwa  $55^\circ$  mit Oxalsäure behandelt.

**Kl. 80b. Nr. 240104** vom 14/12. 1909. [28/10. 1911].

The Exploration Company, Limited, London, *Verfahren zur Verbesserung von Porzellanerden.* Die Erde wird mit schwefliger S. oder einer schwefligsauren Verb. behandelt.