

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 23.

7. Juni.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Edward Booth, *Anregungen bezüglich wünschenswerter Änderungen in der chemischen Nomenklatur*. Der Vf. bespricht die Unzuträglichkeiten, die sich besonders im Unterricht, aus der Verschiedenartigkeit der Benennung und Schreibweise ergeben; Beispiel: copper sulfate, cupric sulfate und sulfate of copper. Er hält die Aufstellung einer maßgebenden Nomenklatur durch die American Chemical Society für den besten Weg zur Reform und macht nachstehende Vorschläge: 1. alte, unwissenschaftliche Namen, die noch zum Teil alchemistischen Ursprungs sind (aqua regia, Borax, kaustische Soda, Cremor tartari etc.), durch wissenschaftliche Namen zu ersetzen; 2. bei wissenschaftlichen Namen ähnlicher Art eine Auswahl u. eine gewisse einheitliche Sitte einzuführen, z. B. stets potassium hydroxyde und nicht potassic hydroxide anzuwenden; 3. bestimmte Präfixe und Suffixe zu gebrauchen und, wo mehrere möglich sind, eine Auswahl zu treffen, z. B. zwischen bi- und di; 4. Stoffe, deren Namen nur teilweise wissenschaftlich gebildet sind (silica, hydrogen sulfide, phosphin, alcohol, acetic acid), mit einem strenger wissenschaftlichen Namen zu belegen; 5. Bezeichnungen von Gesetzen und Theorien so wissenschaftlich wie die Namen der Stoffe zu wählen (nicht mehr AVOGADROS Regel und Glaubersalz); 6. die Schreibweise (spelling) zu revidieren, da Unterscheidungen wie sulphide, sulphite, sulphate und sulfide, besonders im Unterricht, verwirrend wirken. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 636—41. April. Univ. California. Berkeley.)

BLOCH.

J. L. Andreae, *Die Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung homogener, fester Körper*. Der von RETGERS (Ztschr. f. physik. Ch. 3. 289; C. 89. I. 733) erreichte Genauigkeitsgrad ist durchschnittlich etwa 1:1000. Mit Hilfe einer vom Vf. angegebenen Modifikation der Methode des Schwebens wird es möglich, bei vollkommen homogenen, nicht leicht verwitterbaren Krystallen von  $D < 3$  einen größeren Genauigkeitsgrad zu erzielen (1:8000) und den *Ausdehnungskoeffizienten* fester homogener Stoffe mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen. Man bringt auf ein Uhrglas einige Krystalle und einige Tropfen der gesättigten Lsg., sucht u. Mk. einige Krystalle heraus, welche ganz homogen und nicht größer als 1 mm sind, befreit diese mit Fließpapier von der anhängenden Lsg., spült mit Bzl. ab, bringt sie in einem Reagensrohr bei Zimmertemp. in einer Mischung von Methylenjodid oder Äthyljodid und Bzl. vorläufig zum Schweben, gibt die Mischung mitsamt den Krystallen in ein Dilatometer, dessen Capillare einen inneren Durchmesser von 2 mm hat, stellt das Dilatometer in ein großes Becherglas mit W. und erhöht oder erniedrigt die Temp., bis die Krystalle schweben; ist dies der Fall, so wird der Stand der Fl. in der Capillare und die Temp. abgelesen und das Dilatometer gewogen. War vorher der Inhalt des Reservoirs und der Schalentheile des Dilatometers genau bestimmt, so ist die Dichte der Fl. und auch die der Krystalle bei der gegebenen Temp. bekannt, da das Gewicht des gefüllten Dilatometers mit Krystallen genau so groß ist, wie wenn es nur Fl. enthielte. — Im Original sind

einige zur Erzielung guter Resultate und zur Best. der Dichte bei höherer Temp. einzuhaltenen Bedingungen angegeben.

Bei Annahme von  $27 \cdot 10^{-6}$  für den Ausdehnungskoeffizienten des Glases und 1,25 mg für das Gewicht von 1 cem Zimmerluft wurde erhalten bei:

	Dichte ( $D$ )	Temp. $t$	Ausdehnungs- koeff. $\times 10^{-6}$	Temp.- Grenzen
Kalialaun, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . .	1,7532	16,3°	38	13—56
Cuprisulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . .	2,2855	17,0°	96	15—45
Mangansulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . .	2,1006	14,5°	—	—
Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,6784	17,5°	106	14—35
Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . .	1,8987	14,8°	72	15—37
Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . .	1,9661	16,2°	erträgt nicht Erwärmung auf 30°	
Kaliumsulfat, $\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	2,6627	16,4°		
Kaliumchromat, $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	2,7319	18,0°	101	18—56

(Ztschr. f. physik. Ch. 76. 491—93. 18/4. [15/2.] Leiden.)

BLOCH.

A. Smits, *Eine neue Theorie der Erscheinung Allotropie*. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 421—44. 14/4. — C. 1910. I. 711. 1402. 2047.)

LEIMBACH.

S. Lussana, *Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen*. Vf. macht gegenüber SCHMIDT (S. 614) seine Priorität in der Erkenntnis der Existenz einer Inversionstemp. für wss. Lsgg. geltend, bei der der Widerstand unabhängig vom Druck ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 420. 14/4. [4/1.] Siena. Physikal. Inst. der Univ.)

LEIMBACH.

H. C. Greenwood, *Notiz über die Dampfdruckkurve und die Verdampfungswärme einiger schwerflüchtiger Metalle*. Vf. hat den bekannten Zusammenhang, welcher zwischen den Kpp. eines Stoffes bei verschiedenen Drucken, der Temp. u. Verdampfungswärme nach der Thermodynamik besteht, auf die früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 396. 83. 483; C. 1909. II. 1198; 1910. I. 2060) erhaltenen Versuchsergebnisse angewandt, um einen ungefähren Wert für die Verdampfungswärme abzuleiten. Bedeutet  $p$  den Dampfdruck,  $V$  das Volumen des Mols in Dampfform,  $v$  in fl. Form, ist  $T$  die absol. Temp. der Verdampfung,  $Q$  die molekulare Verdampfungswärme, so gilt:  $dp (V - v) = Q \cdot \frac{dT}{T}$ . Setzt man hier das Flüssigkeitsvolumen gleich Null und wendet in erster Annäherung das Gasgesetz auf den gesättigten Dampf an, integriert man gleich für konstantes  $Q$ , so erhält man:  $4,571 \log p = K - \frac{Q}{T}$ . Hierin wählt man dann  $K$  und  $Q$  für jedes Metall so, daß sich die berechnete Kurve den Beobachtungen möglichst gut anschließt. Dann ist  $K$  und  $Q$  für Kupfer 27 und 70600, Zinn 29 und 73900, Silber 25 und 55800, Blei 25 und 45500, Wismut 25 und 42700, Zink 24 und 28500, Quecksilber 21,8 u. 13790. Die Abweichungen zwischen berechneten u. beobachteten Temp. haben keinen regelmäßigen Gang und sind außerdem in der Mehrzahl der Fälle weniger als 0,75% der absoluten Temp., was in der Fehlergrenze liegen kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 484—90. 18/4. [2/2.]

LEIMBACH.

M. v. Pirani, *Über die Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen*. Die Empfindlichkeit des Auges hat ein scharfes Maximum, das von einer gewissen Helligkeit ab bei  $0,55 \mu$  liegt. Es wurde deswegen versucht, die Photometrierung

verschiedenfarbiger Lichtquellen so vorzunehmen, daß vor das Auge ein Filter gesetzt wurde, welches nur den empfindlichen Bereich durchließ. Ein solches fand sich in der Kombination des Gelbglases Nr. 5899 von SCHOTT und Genossen in einer Dicke von etwa 4 mm und eines ZETNOWSchen Filters von ZEISS in einer Dicke von 1,9 mm. Nimmt man das beschriebene kombinierte Filter vor das Auge, so kann man mit einem gewöhnlichen Photometer eine Hg-Dampf Lampe ohne jede Anstrengung mit einer Metallfadenlampe vergleichen. Zur Prüfung des Lichtfilters wurde eine Wolframlampe auf einer Präzisionsphotometerbank mit einer Kohlelampe verglichen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 270—72. April. [13/1.] SIEMENS & HALSKE, Glühlampenwerk.) BYK.

L. Tschugajew, *Über Rotationsdispersion. III. Farblose Verbindungen.* (II. vgl. TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, Ztschr. f. physik. Ch. 74. 503; C. 1910. II. 1524.) Es wurde die Rotationsdispersion einer Anzahl farbloser KW-stoffe, Alkohole u. Ketone von cyclischer Struktur gemessen. Der Dispersionskoeffizient  $[\alpha]_F : [\alpha]_C$  betrug für *l*-Pinen ( $\alpha_D = -40,00^\circ$ ) 1,92, *d*-Limonen (+124,77°) 1,99, Camphen (-95,56°) 2,5, *d*-Menthen (+115,64°) 2,02,  $\alpha$ -Cholesterylen (-109,39°) 2,21,  $\beta$ -Cholesterylen (-76,68°) 2,20, Cholestan (+24,59°) 2,00, *l*-Menthol (+46,81°) 1,94, *d*-Borneol (+36,37°) 1,98, *d*-Isoborneol (-32,30°) 1,90, Dihydrocarvol (-33,60°) 1,89, Thujylalkohol (+67,80°) 1,93, Methylcyclohexanol (-4,16°) 1,94, Fenchylalkohol (-14,03°) 1,80, Cholesterin (-33,38°) 2,05, *d*-Campher (+43,45°) 2,75, *l*-Menthon (-28,84°) 2,071, *d*-(*Iso*-)Menthon (+26,83°) 2,714, Carvon (+69,11°) 2,065,  $\beta$ -Thujon (+77,33°) 2,05, Fenchon (+63,03°) 2,26, Pulegon (+23,75°) 2,76, Methylcyclohexanon (+12,70°) 3,50, Carvon (+162,5°) 2,26, Dihydrocarvon (-18,28°) 3,30, Menthenon  $\Delta^9$  (-78,04°) 2,26. Bei sämtlichen untersuchten Verbb. steigt das Drehungsvermögen nach dem violetten Ende des Spektrums an. Ganz besonders starke Abweichungen von dem von WALDEN angegebenen Mittelwert 1,95 zeigen gewisse cyclische Ketone. Auch macht sich bei ihnen der Einfluß des Lösungsmittels sehr stark geltend. In einigen Fällen, wie beim *d*-Isomenthon, kann man ein derartiges anormales Verhalten einer Inhomogenität der Substanzen zuschreiben; in anderen wieder, z. B. bei Campher und vielleicht auch bei Pulegon, ist es wahrscheinlich, daß man es mit einer anormalen Rotationsdispersion im Sinne COTTONS (Ann. Chim. et Phys. [7] 8. 345) zu tun hat, indem der höchste Punkt der Dispersionskurve im Ultraviolett liegt.

Bei einer Unters. der *Rotationsdispersion der isomeren Menthone* und ihrer Gemische wurde ein neuer Fall anormaler Dispersion gefunden. Für *l*-Menthon ist  $\alpha_F : \alpha_C = K = 2,071$ , für *d*-Menthon 2,714. Gemische der beiden können unter Umständen einen sehr hohen Wert für  $K$  liefern. Aus dem Drehungswinkel  $\alpha$  für Linie  $F$  u.  $\delta$  für Linie  $C$  des reinen *d*-Menthons u. dem Drehungswinkel  $\beta$  für Linie  $F$  u.  $\epsilon$  für Linie  $C$  der Mischung berechnet sich  $K = \frac{(\alpha - \beta)x + 100\beta}{(\delta - \epsilon)x + 100\epsilon}$ , eine Gleichung einer symmetrischen Hyperbel, aus deren Verlauf sich unmittelbar ergibt, daß für Gemische mit ca. 54% *d*-Menthon die Dispersionskoeffizienten sehr hohe Werte haben müssen; bei 53,64% *d*-Menthon wird in der Tat  $K = \pm\infty$ . Umgekehrt kann man auf Grund der Gleichung  $x = \frac{(\epsilon K - \beta) \cdot 100}{(\alpha - \beta) - K(\delta - \epsilon)}$  den Bestandteil eines optisch-aktiven Gemisches ermitteln. Oder man bedient sich der Drehungswerte  $\alpha_d$  und  $\alpha_l$  der beiden Menthone u.  $\alpha$  des Gemisches für eine bestimmte Spektrallinie und setzt  $x = \frac{100(\alpha - \alpha_l)}{\alpha_d - \alpha_l}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 76.

## Anorganische Chemie.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Über den Wärmehalt verschiedener Formen des Schwefels*. Zu einer systematischen Berechnung der freien Energie der Schwefelverb. bestimmten die Vf. die

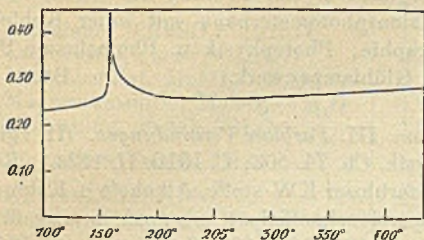


Fig. 62.

*Energieänderungen* genauer, welche die Umwandlung der verschiedenen Formen des S zur Folge haben, gleichzeitig die spezifische Wärme mehrerer Formen. Es wurde die gesamte Umwandlungswärme zwischen rhombischem S von 23° und fl. S (im Gleichgewichtszustand) bei Temp. von 100, 140, 184 und 390° bestimmt. Aus den Resultaten berechnen sich die folgenden Daten (kleine Calorien pro g S): Schmelzwärme bei 100° zu fl. S im Gleichgewichtszustand: von rhombischem S 14,9, von monoklinem S 11,5; Schmelzwärme bei der Bildung von reinem fl. S<sub>2</sub>: von rhombischem S 14,5, von monoklinem S 11,1. Umwandlungswärme in fl. Zustand von S<sub>2</sub>—S<sub>μ</sub> etwa 13. Spezifische Wärme von reinem fl. S<sub>2</sub> etwa 0,21 + 0,000161. Im vorstehenden Diagramm (Fig. 62) werden die approximativen Werte für die spezifische Wärme von fl. S im Gleichgewichtszustand über ein Temperaturgebiet von 100—450° gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 476—88. April. [22/2.] Res. Lab. Physic. Chem. Mass. Inst. Technology.)

BLOCH.

Anton Skrabal, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. III. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 319; 30. 51; C. 1909. I. 900; 1910. I. 232.) Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit des Zerfalls der Hypojodite in Jodlaugen wurde kinetisch untersucht. Die Verss. ergaben, daß Elektrolyte die Rk. beschleunigen; die Beschleunigung ist jedoch weit geringer als bei der analogen Hypobromitreaktion. Sie ist ferner keine einfache Funktion der Elektrolytkonzentration [E], sondern eine komplizierte Funktion von [J'], [OH'] und [E]. Bei großer Jodion- und kleiner Hydroxylionkonzentration wird die Rk. am besten durch das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J']}{[OH']} \cdot K[JOH]^2 \dots \dots \dots (A)$$

wiedergegeben; bei kleiner Jodion- und großer Hydroxylionkonzentration wird der Zerfall der Hypojodite besser durch das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J'] + e[E]}{[OH']} K'[JOH]^2 \dots \dots \dots (A')$$

veranschaulicht. e ist nur annähernd konstant und von der Größenordnung 0,01.

In seiner Gesamtheit, d. h. unter stark wechselnden Versuchsbedingungen, wird der Vorgang durch das Zeitgesetz A' besser als durch A dargestellt. Der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion wurde zu 2,1 ermittelt. — Wird die Konzentration in Grammformelgewichten pro l, die Zeit in Minuten, die Temp. T in Graden absol. ausgedrückt, so gilt für die Geschwindigkeit der Jodatbildung

nach Gleichung:  $3JOH + 3OH' = 2J' + JO_3' + 3H_2O$  bei den in der Nähe der Zimmertemp. gelegenen Temp. das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{0,0322 x} \frac{\{J'\} + 0,01[E]}{[OH']} [JOH]^2.$$

Nach dieser Formel läßt sich die *Geschwindigkeit der Jodatbildung* in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und KJ bereiteten *Hypoioditlaugen* für den ganzen zugänglichen Konzentrationsbereich sehr genau vorausberechnen. (Monatshefte f. Chemie 32. 167—84. 30/3. [12/1.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie der Techn. Hochschule.)  
HÖHN.

Anton Skrabal, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. IV. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Das früher gefundene Zeitgesetz:

$$\frac{-d[BrOH]}{dt} = \frac{\{Br'\} + e[E]}{[OH']} K' [BrOH]^2, \dots \dots \dots (A')$$

nach welchem die *Bromatbildung in Hypobromitlaugen* erfolgt, wurde näher geprüft und auf seinen Gültigkeitsbereich untersucht. Der numerische Wert von  $e$  wurde zu 0,5 berechnet. Die Prüfung der Zeitgleichung  $A'$  ergab, daß  $e$  nur in erster Annäherung als konstant angenommen werden kann, und daß der Wert von  $e$  von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Bei sehr großen Werten des Verhältnisses  $[OH'] : [Br']$  wird  $e$  größer als 1. Der Temperaturkoeffizient der Hypobromitreaktion wurde zu 1,7 ermittelt. Drückt man die Konzentration in Grammformelgewichten pro l, die Zeit in Minuten und die Temp. in Graden absol. aus, so gilt für die in der Nähe der Zimmertemp. gelegenen Temp. die Zeitgleichung:

$$\frac{-d[BrOH]}{dt} = 2,7 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{0,02305 x} \frac{\{Br'\} + 0,5[E]}{[OH']} [BrOH]^2.$$

Wegen der Inkonstanz und des hohen numerischen Wertes von  $e$  ist der Gültigkeitsbereich dieser Formel enger als der der für die Rk. der Hypoiodite aufgestellten Zeitgleichung.

Bei 25° und in „elektrolytfreien Lsgg.“ würde die Hypoioditreaktion 440000 mal rascher verlaufen als die Hypobromitreaktion; in elektrolythaltigen Lsgg. wird diese Verhältniszahl etwas kleiner. Eine unter gleichen Versuchsbedingungen auf experimentellem Wege ermittelte Verhältniszahl stimmte relativ gut mit der aus der Formel berechneten überein. (Monatshefte f. Chemie 32. 185—96. 30/3. [12/1.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie der Techn. Hochschule.)  
HÖHN.

H. W. Foote, *Über die Bildung von Doppelsalzen. III. Mitteilung. Die Frage der Doppelsalzbildung zwischen Alkalisulfaten.* (II. vgl. S. 1542.) 1. Natrium- und Kaliumsulfat (vgl. VAN'T HOFF und BARSCHALL, Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1903. 359; GOSSNER, Ztschr. f. Krystallogr. 39. 155; C. 1903. I. 1063; 1904. I. 1288). Die Vers. der Vf. führen, ohne entscheidend zu sein, zur Annahme von VAN'T HOFF und BARSCHALL der B. von Mischkrystallen. Die Grenzwerte bei 25° würden etwa 78,6 und 73,9%  $K_2SO_4$  sein, sie ändern sich aber zweifellos mit der Temp. — Die Analyse wurde durch K-Best. mit Platinchlorwasserstoffsäure nach der Methode von LINDO-GLADDING ausgeführt; die Sulfate werden direkt mit der Platinlsg. eingedunstet, mit 80%ig. A. behandelt, im Gooch-tiegel filtriert und gewaschen, dann mit einer 20%ig. Lsg. von  $NH_4Cl$  gewaschen, mit  $K_2PtCl_6$  gesättigt, um  $Na_2SO_4$  zu entfernen, dann mit 80%ig. A., getrocknet und gewogen. — 2. Natrium- und Caesiumsulfat. Hier bilden sich weder Doppel-

salze, noch Mischkrystalle. Die Best. des Cs wurde wie die des K als Caesiumplatinchlorid ausgeführt. Zur Darst. von reinem Caesiumsulfat dampft man eine Lsg. von CsCl mit wenig überschüssiger  $H_2SO_4$  ein, erhitzt den Rückstand, bis sämtliche Chloride entfernt sind, löst in W., fügt  $Ba(OH)_2$  in Ggw. von etwas Phenolphthalein zu, bis die Lsg. neutral ist, filtriert und dampft zur Trockne ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 463—68. April. [26/1.] SHEFFIELD Chem. Lab. Yale Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Désiré de Paepe, *Wechselseitige Löslichkeit des Natriumcarbonats und Natriumdicarbonats in Wasser*. Dieselbe wurde bei  $25^\circ$  unter Atmosphärendruck untersucht. Das Studium der resultierenden Kurve ergibt, daß  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  bei  $25^\circ$  unter normalem Druck kein Doppelsalz bilden, und daß die Salze in konz. Lsg. in die Ionen Na u.  $CO_3Na$  und H u.  $CO_3Na$ , nicht aber in die Ionen Na u.  $CO_3$  und Na, H u.  $CO_3$  dissoziiert sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 173—77. April.) HENLE.

Vsévolod Fréedericksz, *Dispersion und Absorption in Chrom und Mangan für das sichtbare und ultraviolette Spektrum*. Der Vf. hat in Fortsetzung der Arbeiten von MINOR (Ann. der Physik [4] 10. 581) und MEIER (Ann. der Physik [4] 31. 1017; C. 1910. I. 1574) die optischen Konstanten von Chrom- und Manganspiegeln bestimmt. Die Ergebnisse entziehen sich einer auszugsweisen Wiedergabe. (Ann. der Physik [4] 34. 780—96. 7/4. [12/1.] Göttingen. Physik. Inst.) SACKUR.

Matthias Aretz, *Über den langwelligen Teil des Kupferfunken- und Kupferbogenspektrums*. Die früheren Unters. über das *Funkenspektrum des Kupfers* werden zusammengestellt. Die eigene Arbeit des Vfs. betrifft den langwelligen Teil des Cu-Funkenspektrums von  $\lambda = 470 \mu\mu$  an aufwärts. Benutzt wurde ein großes ROWLANDSches Konkavgitter. Zur Erzeugung des Funkens diente Wechselstrom von 14—18 Ampère und 110 Volt, der durch einen großen RUMKORFFSchen Induktionsapp. in hochgespannten Strom von etwa 150000 Volt verwandelt wurde. Als Lichtquelle dienten keilförmige Cu-Elektroden von 8—10 mm Durchmesser. Die Spektren wurden auf rotempfindlichen WRATTEN-WAINWRIGHTSchen Platten photographiert. Zur Elimination des Spektrums zweiter Ordnung diente ein  $K_2CrO_4$ -Filter. Als Vergleichsspektrum benutzte Vf. das Eisenbogenspektrum. Bei der Ausmessung galten als Normalen die von FABRY u. BUISSON bestimmten und von EVERSHEIM geprüften Eisenlinien. Die Versuchsergebnisse werden mit den Messungen von THALÉN, EDER und VALENTA, KAYSER (Cu-Bogen), HEMSALECH tabellarisch zusammengestellt. Vf. hat 9 Cu-Funkenlinien neu gefunden. Das Spektrum des Vfs. ist im Vergleich mit dem von EDER und VALENTA sehr unvollständig, was durch die große Dispersion u. die Definition des Spektrums bedingt sein soll. Die Luftlinien sind im Cu-Funkenspektrum sehr zahlreich. An einigen Stellen scheinen Cu-Linien mit Luftlinien zusammenzutreffen.

Die früheren Unters. über das *Bogenspektrum des Cu* werden angeführt. Lichtquelle des Vfs. war hier der elektrische Flammenbogen zwischen Cu-Elektroden bei 90 Volt und 8—10 Ampère. Da über den langwelligen Teil des Spektrums noch wenig ausführliche Beobachtungen vorliegen, war es nicht möglich, festzustellen, ob sämtliche von ihm angeführte Linien auch wirklich Cu-Linien sind. Als Verunreinigungen werden auf Grund des Vergleiches mit den Spektren anderer Elemente 2 Na-Linien, 4 Ca-Linien, 1 Li-Linie angenommen. Die Erscheinung der Selbstumkehr konnte Vf. nur bei der Linie  $\lambda = 510,5 \mu\mu$  feststellen. 71 Linien im Bogenspektrum wurden neu aufgefunden.

Funken- und Bogenspektrum sind in ihrem Bau sehr verschieden, so daß Linien, die in dem einen auftreten, in dem anderen fehlen und umgekehrt. Die allgemeine Annahme, daß sich das Spektrum beim Übergange vom Bogen- zum Funkenspektrum in seiner Hauptenergie, d. h. in der Zahl und Intensität der Linien, nach kürzeren Wellen hin verschiebt, findet sich bestätigt. Ein Vergleich der beiden Spektren gemeinsamen Linien zeigt, daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum auch den Charakter mancher Linie beeinflusst. Das Auftreten von verschwommenen, verbreiterten und unscharfen Linien ist nach des Vfs. und KAYSER und RUNGES Unterss. eine dem Kupferbogenspektrum eigentümliche Eigenschaft. Bezüglich des Funkenspektrums ist dies nur im langwelligen Gebiete der Fall, nicht dagegen im stärker brechbaren, so daß im äußersten Ultraviolett EDER und VALENTA es sogar als Vergleichsspektrum vorschlagen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 256—69. April. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

Byk.

William Edward Barlow, *Die binären und ternären Legierungen von Cadmium, Wismut und Blei.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 178—202. 10/4. 1911. [27/12. 1910]. — C. 1911. I. 633.)

BUSCH.

## Organische Chemie.

E. B. Holland, *Reinigung unlöslicher Fettsäuren.* Die Reinigung käuflicher höherer Fettsäuren durch Dest. nach PARTHEIL u. FERIÉ (Arch. der Pharm. 241. 545; C. 1904. I. 220) ist des leichten Erstarrens der SS. wegen unbequem, die Methode von BREDT und VAN DER MAAREN-JANSEN (LIEBIGS Ann. 367. 354; C. 1909. II. 1290) erfordert eine umständliche Apparatur. — Die Krystallisation aus A. ist höchstens als Endglied der Reinigung, nicht zur Trennung der Fettsäuren zu verwenden, beim Lösen in A. darf man nicht länger oder höher erhitzen als nötig, da sonst Veresterung eintritt. — Als beste Methode empfiehlt Vf. die Dest. der Äthylester im Vakuum. Zur Veresterung kocht man die SS. 30 Min. mit der gleichen Menge A. und  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichtes konz. HCl, trennt und destilliert. Das Vakuum muß völlig gleichmäßig und möglichst hoch gehalten werden. Zur Verseifung erhitzt man die Ester mit Glycerin und überschüssigem KOH, bis der A. völlig verjagt ist, löst in W. und säuert mit  $H_2SO_4$  an. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 171—73. März. Massachusetts Agricult. Exper. Station. Department of Plant and Animal Chem.)

PINNER.

N. Schlesinger, *Über Äthylenbisiminobuttersäure.* (Vgl. ZELINSKY, STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1722; C. 1906. II. 41.) Das salzsaure Äthylenbis- $\alpha$ -iminobuttersäurenitril,  $C_{10}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$ , erhält man, wenn man salzsaures Äthylen-diamin, KCN und Aceton in wss. Lsg. zur Rk. bringt, das Reaktionsprod. mit Ä. aufnimmt und in die äth. Lsg. HCl einleitet. Krystallpulver, F. 93—96° (Zers.), sll. in W., l. in A., unl. in Ä. — HCl-Salz der Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäure,  $C_{10}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl + 2H_2O$ . Durch Verseifen des salzsauren Nitrils mittels rauchender HCl. Nadeln, schm. nicht bis 245°; wl. in W. u. A. — Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäurediäthylester,  $C_{14}H_{28}N_2O_4$ . Aus dem salzsauren Salz der S. nach E. FISCHERS Methode.  $Kp_{15}$  171—172°,  $D_4^{20}$  0,9934;  $n_D^{20} = 1,4432$ ; wl. in W.; ll. in Ä. Gibt ein krystallinisches Hydrochlorid. — Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäure,  $(CH_3)_2C(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Beim Kochen des Esters mit W. Krystallpulver, swl. in W., sonst unl., l. in SS. u. Alkalien. —  $Cu \cdot C_{10}H_{18}O_4N_2$ . Blaue Krystalle

aus verd. A., sl. in W., unl. in absol. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1135—37. 6/5. [15/4.] Moskau. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

B. Herstein, *Das hundertjährige Jubiläum des Traubenzuckers und die ältere Geschichte der Stärke*. Historische Studie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 158—68. März 1911. [14/12. 1910.] Washington.) BLOCH.

Julius Tafel und August Herterich, *1-Methyl-desoxyxanthin*. Das *1-Methyl-desoxyxanthin*,  $C_8H_8ON_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , wird durch elektrolytische Reduktion des 1-Methylxanthins in 65%ig.  $H_2SO_4$  bei 20—30° nach dem für das 3-Methyl-desoxyxanthin (TAFEL, WEINSCHENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3369; C. 1901. I. 100) beschriebenen Verf. erhalten. Drusenartige Aggregate aus W.; Nadeln aus A.; verliert bei 130°  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, bräunt sich gegen 240°; verkohlt gegen 260°; l. in ca. 16 Tln. sd. und 200 Tln. W. von 20°; zl. in A.; ll. in Alkalien und SS., unl. in  $NH_3$ . Zers. sich beim Erwärmen mit SS. unter  $CO_2$ -Entw. — Sulfat, Nadeln. — Pikrat,  $C_{12}H_{11}O_8N_7$ . Nadeln wl. in h. A. — Das Verhalten des 1-Methyl-desoxyxanthins bestätigt die Gesetzmäßigkeiten, die TAFEL und DODT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3757; C. 1907. II. 1403) u. TAFEL u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2546; C. 1908. II. 861) bei den methylierten Desoxyxanthinen bezüglich der Acidität und der Hydrolysierbarkeit durch SS. gefunden haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1033—34. 6/5. [19/4.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Louis Michiels, *Beitrag zur Kenntnis der Trimethylen-derivate*. Die dem aus Methyltrimethylenketon unter Einw. von  $SO_2Cl_2$  entstehenden *Chlormethyltrimethylenketon* zugeschriebene Konstitutionsformel  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (S. 66) wird dadurch bestätigt, daß dasselbe sich mit KCN zu einem unl. Nitril umsetzt, das sich mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lsg. dunkelviolett färbt. — Unterwirft man das Bromid des Äthylpropyltrimethylenearbinols,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CBr(C_2H_5) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ , der Einw. einer konz. wss. HBr-Lsg., so erhält man ein Dibromid von der Zus.  $C_9H_{18}Br_2$  u. der D.<sup>no</sup> 1,3848. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 177—78. April. Löwen. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Harry Shipley Fry, *Die Konstitution des Benzols vom Standpunkte des korpuskular-atomistischen Begriffes der positiven und negativen Wertigkeit*. I. *Eine Interpretation der Regel von Crum Brown und Gibson*. Eine Verbindung der korpuskular-atomistischen Hypothesen von J. J. THOMSON, BALY und DESCH und Sir WILLIAM RAMSAY führt zu der allmählich allgemeinere Anerkennung findenden Schlußfolgerung, daß, wenn die Kräfte, welche die Atome im Elektrolyten zusammenhalten, elektrisch sind, dann auch angenommen werden muß, daß die gleichen Kräfte die Atome, welche die Moleküle von Nichtelektrolyten aufbauen, verbunden halten. Daher sind chemische Rkk., welche die Dissoziation von Molekülen, sowohl von Elektrolyten, wie von Nichtelektrolyten, in sich schließen, „elektronisch“. Ein einwertiges Atom kann positive oder negative Wertigkeit besitzen. Molekulares Chlor entspricht der Formel  $Cl^- - ^+Cl$ , molekularer Wasserstoff der Formel  $H^- - ^+H$ . Von Salzsäure z. B. gibt es demnach zwei „elektronische Isomere“ oder kürzer „Elektromere“  $H^+ - ^-Cl$  und  $H^- - ^+Cl$ , zwischen denen auch eine Umlagerung möglich ist. Die Existenz negativer H-Ionen in einer wss. Lsg. erklärt sich damit, daß ein eine positive Ladungseinheit tragendes H-Atom dieselbe in Berührung mit der Kathode verlieren und sofort eine negative Ladung aufnehmen kann. Es wird dann von der Kathode abgestoßen und vereinigt sich mit einem sich nähernden

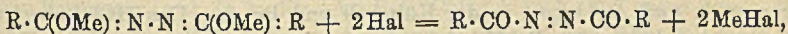


positiven H-Ion unter B. eines Moleküls  $H_2$ . Entsprechendes erfahren an der Anode die positiven Cl-Ionen.

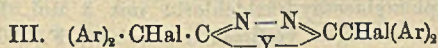
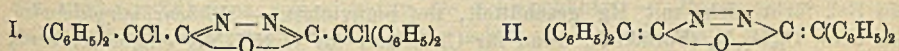
Zweiwertige Atome können sich auf 3 Arten verhalten, je nachdem ihre Wertigkeiten beide positiv oder beide negativ oder eine negativ, die andere positiv sind. Ein vierwertiges Atom wie das C-Atom gibt 5 verschiedene Typen. Durch symmetrische Anordnung dieser C-Typen, wobei die mit 2 + und 2 - Wertigkeiten doppelt verwendet wird, entstehen 6 Konfigurationen für das Benzol. Die Formel bietet eine strukturelle Grundlage für die Ähnlichkeit im Verhalten der o- und p-Stellung im Gegensatz zur m-Stellung, in Übereinstimmung mit COLLIES Raumformel für das Bzl. (Trans. Chem. Soc. 71. 1013) stellt die elektronische Formel die 1,3,5-Gruppen als negativ, die 2,4,6-Gruppen als positiv sich betätigend dar, auch paßt sie sich einer elektronischen Erklärung der Regel von CRUM BROWN und GIBSON an, wonach  $C_6H_5X$  o- und p-Derivate gibt, wenn X naturgemäß als ein Abkömmling von HX zu betrachten ist, dagegen m-Derivate, wenn X naturgemäß als ein Abkömmling von HOX zu betrachten ist, und ebenso erklärt sie verschiedene isomere Änderungen, vornehmlich die von CHATTAWAY und ORTON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3572; Trans. Chem. Soc. 75. 1046; C. 1900. I. 288) studierten, mit Umlagerungen verknüpften Rkk., ebenso die *Semidin-* und die *Semidinumlagerung*.

II. *Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols.* Der oben entwickelte Begriff der positiven und negativen Wertigkeit wird auf die COLLIESche Raumformel des Bzl. angewendet. Es werden dadurch sieben gesonderte Systeme dynamischer Gleichgewichte ermöglicht, welche eine numerische Beziehung zu den Schwingungsfrequenzen jeder der sieben Banden im Ultraviolett-spektrum des Bzl. verkörpern. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 385—97. 398—412. 18/4. 1911. [15/11. 1910. 19/10.\* 1909.] Chem. Lab. Univ. of Cincinnati, U. S. A.) LEIMBACH.

R. Stollé und J. Laux, *Über eine neue Art der Darstellung von Azoverbindungen.* Bei der Abspaltung von Halogen aus Bisdiphenylchloracetylhydrazidchlorid,  $(C_6H_5)_2 \cdot CCl \cdot CCl : N : N : CCl \cdot CCl(C_6H_5)_2$ , entsteht der Azokörper  $(C_6H_5)_2C : CCl : N : N : CCl : C(C_6H_5)_2$ ; entsprechend liefert die Verb. I. die Azoverb. II. Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Rk. auf Körper der Zus.  $Ar_2CHal \cdot CX : N : N : CX \cdot CHalAr_2$  u. der Zus. III., wobei für Y S, NH, N·R, N : N eintreten kann, ist schon in einer Reihe von Fällen erwiesen. Die B. der Azodiacylverb. aus den Salzen der sekundären Säurehydrazide durch Metallentziehung,



stellt wohl eine entsprechende Rk. dar. — Die so gewonnenen Azoverbb. lagern Halogen wieder in 1,6-Stellung unter Rückwärtsverschiebung der Doppelbindungen an. Die cyclischen Azoverbb. entsprechen in ihren Anlagerungsreaktionen dem Diphenyl-p-xylylen und zeigen wie dieses auch Neigung zur Polymerisation. Die Abspaltung des Halogens wurde mit Hg durchgeführt, dessen Anwendung den Vorzug hat, daß in Ä. u. Bzl. unl. Quecksilberoxydulverb. entstehen; Zinkwolle u. Kupferbronze wirken bei Zusatz von etwas Quecksilberchlorid entsprechend, doch ist bei Anwendung von Zn die Lsg. durch Chlorzink verunreinigt.



Experimenteller Teil. *Sekundäres Diphenyllessigsäurehydrazid*,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$  =  $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ , B. aus Diphenyllessigsäurechlorid in Ä.

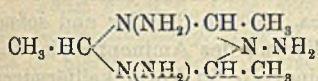
mit Hydrazinhydrat und Krystallsoda in wss. Lsg. unter Kühlung; Nadelchen, aus Nitrobenzol, F. 297°; unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; l. in konz. NaOH; die Lsg. in alkoh. NaOH zeigt auf Zusatz von verd. Chlorkalklsg. vorübergehend Violettfärbung. — *Bisdiphenylacethydrasidchlorid*,  $C_{28}H_{22}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot Cl : N \cdot N : Cl \cdot CH(C_6H_5)_2$ , B. aus der vorhergehend beschriebenen Verb. beim Kochen mit  $PCl_5$  in  $CCl_4$ ; farblose Nadelchen, aus Essigester; ll. in Bzl., Eg., Essigester, weniger in Ä. und A.; konz.  $H_2SO_4$  färbt es blaugrün; die alkoh. Lsg. gibt mit  $AgNO_3$  erst in der Wärme Abscheidung von  $AgCl$ . — *Bisdiphenylchloracethydrasidchlorid*,  $C_{28}H_{20}N_2Cl_4$ , B. aus der vorhergehenden Verb. mit  $PCl_5$  bei 120—130° und Zers. des Reaktionsprod. nach Zugabe von Ä. mit Eis; farblose Krystallblättchen, aus h. Essigester, F. 164°; ll. in h. Bzl., Eg., weniger in Ä. und A.; die alkoh. Lsg. trübt sich mit alkoh. Silbernitratlsg. schon in der Kälte unter Abscheidung von  $AgCl$ . — *Bisdiphenylchlorvinylidämid* (*Azodiphenylchloräthylen*),  $C_{28}H_{20}N_2Cl_2$  (Formel s. o.), B. aus der vorhergehenden Verb. beim Schütteln in benzolischer Lsg. mit Hg; leuchtend ziegelrote Krystalle, aus Bzl., F. 236°; ll. in h., weniger in k. Bzl., A. und Ä.; alkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. ist auch in der Hitze ohne Einw.; Chlor entfärbt die benzolische Lsg. unter Rückbildung der Ausgangsverb. Brom lagert sich an die Azoverb. an unter B. von *Bisdiphenylbromacethydrasidchlorid* vom F. 175°; HCl liefert ein entsprechendes Anlagerungsprod. vom F. 145°, welches sich beim Schmelzen oder Erhitzen mit Chinolin ziegelrot färbt.

*Bisbenzhydrylfurodiazol*,  $C_{28}H_{22}N_2O$  (Formel I., wenn in derselben für Cl H eingesetzt wird), B. aus sekundärem Diphenylessigsäurehydrazid beim Kochen mit  $POCl_3$  in Bzl.; Nadelchen, aus A. oder Bzl., F. 162°. Gibt beim Kochen mit  $PCl_5$  in Bzl. *Bisdiphenylchlormethylfurodiazol*,  $C_{28}H_{20}ON_2Cl_2$  (I.); oktaedrische Krystalle, aus  $CCl_4$ , F. 165°, färbt sich dabei nach kurzer Zeit rot; ll. in Bzl., Essigester, Eg., Aceton, Chlf. und in h., schwerer in k.  $CCl_4$ , wl. in Ä. und A.; die alkoh. Lsg. zeigt, mit Alkalien, Pyridin oder Anilin gekocht, Rotfärbung; sie trübt sich ohne Färbung mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. schon in der Kälte unter Abscheidung von  $AgCl$ . — *Bisdiphenylbrommethylfurodiazol*,  $C_{28}H_{20}ON_2Br_2$ , B. durch Bromierung des Furodiazols in wenig  $CS_2$  in der Hitze unter Zusatz von etwas  $PBr_5$ ; farblose Krystalle, aus Essigester oder  $CCl_4$ , F. 179°; ll. in h. Bzl.,  $CCl_4$  und Essigester; wl. in A. und Ä.; wird durch halogenentziehende Mittel in die Azoverb. übergeführt. — *Bisdiphenylmethylendihydrofurodiazol*,  $C_{28}H_{20}ON_2$  (II.), B. aus I. und Hg in Bzl. neben einem nicht gefärbten Neben-(wohl Polymerisations)prod.; dunkelbraunrote, grünlich fluoreszierende Krystalle, aus Bzl., F. 174°; ll. in h. Bzl., Eg., weniger in A. und Ä.; lagert in der Kälte Cl und Br an. Das HCl-Anlagerungsprod. schm. bei 130° unter Rotfärbung.

*Bisbenzhydryl-N-phenylpyrrodiazol*,  $C_{34}H_{27}N_3$  (Formel I., wenn für Cl H u. für O N· $C_6H_5$  eingesetzt wird), B. aus Bisdiphenylacethydrasidchlorid mit Anilin bei 150°; Nadelchen, aus Bzl., F. 215°; wl. auch in h. A., Ä.,  $CCl_4$ , besser in h. Bzl. u. Essigester. — *Bisdiphenylchlormethyl-N-phenylpyrrodiazol*,  $C_{34}H_{25}N_3Cl_2$  (Formel I., wenn für O N· $C_6H_5$  eingesetzt wird), B. aus der vorhergehenden Verb. in  $CCl_4$  bei mehrstünd. Erhitzen im Cl-Strom unter Belichtung mit der Quarzlampe; farblose Würfel, aus Essigester, F. 204° (Zers.); ll. in Bzl., Essigester, h. A., weniger l. in Ä.; die alkoh. Lsg. wird durch  $AgNO_3$  schon in der Kälte getrübt; die Lsg. in Bzl. färbt sich, mit Hg geschüttelt, tief blauviolett. — *Bisbenzhydryldihydro-tetrazin*,  $C_{28}H_{24}N_4$  (Formel I., wenn für Cl H und für O NH·NH eingesetzt wird), B. aus 1 Mol. Bisdiphenylacethydrasidchlorid mit 3 Mol. Hydrazinhydrat beim Kochen in Bzl.; beim Absaugen verfilzende Flocken, F. 190°, wobei Rotfärbung eintritt; ll. in h. Bzl., schwerer in h. A. und Ä. — *Bisbenzhydryltetrazin*,  $C_{28}H_{22}N_4$  (Formel I., wenn für Cl H und für O N:N eingesetzt wird), B. aus der h. Lsg. des Dihydrotetrazins in A. durch Oxydation mit Amylnitrit; violette Nadeln, F. 172°;

gut in Bzl. und Ä., weniger in A. l., in konz.  $H_2SO_4$  mit smaragdgrüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1127—34. 6/5. [11/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)  
BUSCH.

R. Stollé, *Über Aldehydhydrazin*. Vorläufige Mitteilung. Vf. wurde zu vorliegenden Verss. durch die Unters. großer, durchsichtiger Krystalle angeregt, die RASCHIG bei der Darst. von Stickstoffnatrium nach STOLLÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2811; C. 1908. II. 1260) erhalten hatte, als nach Abscheidung des Natriumazids A. und Hydrazin abdestilliert wurden, und das Destillat längere Zeit in der Kälte gestanden hatte; Äthylnitrit hatte wohl die Oxydation von etwas A. bewirkt. — *Aldehydhydrazin*,  $C_6H_{18}N_6 + 6H_2O$ , entsteht unter Wärmeentw. aus 1 Mol. Hydrazinhydrat mit 1 Mol. Acetaldehyd in wenig A.; farblose Krystalle, aus A., F. 60°. Im Anschluß an die Unterss. von DELÉPINE über Aldehyd-



ammoniak hat wohl die nebenstehende Formel die größte Wahrscheinlichkeit, zumal bei längerem Stehen im Vakuum die wasserfreie Verb. entsteht. Es ist ll. in k., sll. in h. A. und W., wl. in Ä., Bzl.; färbt sich unrein leicht gelb; die schwach angesäuerte, wss. Lsg. liefert mit Benzaldehyd Benzalazin; gibt beim Erwärmen mit verd. SS. Acetaldehydgeruch, wird aber auch beim Eindampfen mit konz. HCl nicht vollständig gespalten; ist gegen Alkalien recht beständig; gibt in A. mit Amylnitrit und Natriumäthylat in der Kälte das Na-Salz einer offenbar wenig beständigen Verb., da schon beim Ansäuern mit Essigsäure Gasentw. eintritt; liefert in der Kälte in W. oder A. mit  $AgNO_3$  einen weißen, wenig beständigen Nd. der Doppelverb.  $C_6H_{18}N_6, 3AgNO_3$ , die anscheinend auch wasserhaltig ist; beim Erwärmen tritt sofort Reduktion ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1134—35. 6/5. [13/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

A. Bertheim, *Derivate des p-Aminophenylarsenoxyds*. (Vgl. EHRLICH u. BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 917; C. 1910. I. 1876.) *Chlorwasserstoffsäures p-Aminophenylarsenchlorür*,  $C_6H_7NCl_2As = HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ , erhält man rein durch Lösen von 4,4 g p-Aminophenylarsenoxyd in 10 ccm k.  $\frac{2}{1}$ -n. HCl und Einfiltrieren der Lsg. (ohne Verzug; beim längeren Stehen verändert sich die Lsg. in einen Krystallbrei, der wohl das Chlorhydrat  $HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO + X aq$  darstellt) in 33 ccm stark abgekühlte HCl (D. 1,19); Nadelchen, aus W. + HCl (D. 1,19), F. 139—140°; ll. in W. mit stark kongosaurer Rk.; ll. in A., Methylalkohol, wl. in Aceton, Essigester, swl. in k. Eg., Ä., Bzl., Chlf.; l. in h. Eg. unter Zers.: die mit W. verd. Lsg. gibt mit  $H_2S$  gelbes Arsensulfid; gibt in wss. Lsg. bei der Neutralisation mit  $NH_3$  Aminophenylarsenoxyd; die trockne Substanz färbt sich leicht gelblich. Sie verdampft bei stärkerem Erhitzen im Reagenzglas fast ohne Rückstand; beim Abkühlen kondensieren sich an der Gefäßwand farblose Krystalle, die sich in W. zu HCl, Anilin und arseniger S. lösen; offenbar ist das Chlorid beim Erhitzen in  $AsCl_3$  und  $C_6H_5 \cdot NH_2$  zerfallen, die sich zu einer Verb. vereinigen; diese Umwandlung, die man auch schon durch bloßes Schmelzen erzielt, bildet gewissermaßen die Umkehrung des Prozesses der Arsenierung (vgl. EHRLICH, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3295; C. 1907. II. 898). Die Stäubchen der trocknen Substanz reizen heftig die Schleimhäute. — *Bromwasserstoffsäures p-Aminophenylarsenbromür*,  $C_6H_7NBr_3As$ , erhält man ebenso mit HBr (D. 1,49); lockere krystallinische M., F. 134°; färbt sich leicht gelblich; ll. in A., Methylalkohol, Aceton, swl. in k. Eg., Ä., Essigester, Chlf., Bzl.; verhält sich beim Erhitzen etc. wie das Chlorür. — *Jodwasserstoffsäures p-Aminophenylarsenjodür*,  $C_6H_7NJ_3As$ , B. analog der vorhergehenden Verb. oder vorteilhafter direkt aus Arsanilsäure in wss. NaOH mit eisgekühlter HJ (D. 1,7) und Zusatz von bei 0°

gesättigter, wss., schweflicher S.; gelbe Nadelchen, aus W. + HJ, färbt sich von ca. 90° an dunkler und verflüssigt sich zu einer tiefdunklen M. ohne eigentlichen F.; die wieder erstarrte Schmelze, bezw. das durch stärkeres Erhitzen erzielte scheinbare Sublimat geben mit W. analog dem Chlorür und Bromür HJ, Anilin u. arsenige S.; ll. in A., Methylalkohol, Aceton, kaum l. in k. Eg., Ä., Essigester, Bzl., Chlf.; in reinem W. farblos l., offenbar weil die Gruppe  $\cdot\text{AsJ}_2$  in  $\cdot\text{AsO}$  und 2HJ zerfällt; drängt man die Hydrolyse durch Zusatz starker HJ zurück, so fällt wieder Jodür aus.

*p*-Acetaminophenylarsenoxyd,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$ , B. aus Acetarsanilsäure (20,7 g) und KJ (4 g) in wss. NaOH, Zusatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sättigen mit  $\text{SO}_2$  u. Füllen mit konz. Ammoniak, das so gewonnene Prod. (Form a) ist wasserfrei, undeutlich krystallinisch, l. nur in h. 50%ig. Essigsäure, schwerer in h. Eg., kaum l. in sd. W., unl. in A., Methylalkohol, l. in NaOH, nicht in Soda, Ammoniak und wss. Mineralsäuren; färbt sich von ca. 280° an dunkler und schm. unter Aufsteigen bei ca. 288—289°. Bei der Acetylierung des Aminophenylarsenoxys mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetaminoverb. in Form keilförmiger Krystalle (Form b), enthält so  $1\text{H}_2\text{O}$ ; ll. in h. W., A., Methylalkohol, Aceton, Eg., 50%ig. Essigsäure, Pyridin, unl. in Ä., Essigester, Bzl.; die Lsgg. sind bisweilen leicht trübe, wohl infolge Ggw. von etwas a-Form; die frisch aus W. umkrystallisierte Substanz schm. nach vorherigem Erweichen größtenteils um 100° unter Aufschäumen und zum zweiten Male bei 271°; bei längerem Aufbewahren im Exsiccator verwischt sich der erste F., und der zweite sinkt etwa auf 260°; es gelang nicht, durch Trocknen das eine Mol. W. zu entfernen, dagegen konnte die anhydrierte Form durch Lösen in  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH, Eingießen in  $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure und Impfen mit der Form b in die krystallisierte übergeführt werden. Durch geeignete Oxydationsmittel läßt sich *p*-Acetaminophenylarsenoxyd in Acetarsanilsäure überführen. — *Semichlorhydrat des Acetaminophenylarsenchlorürs*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{Cl}_5 = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2]_2\text{HCl}$ , B. aus Acetarsanilsäure in trockenem Essigester mit  $\text{PCl}_5$ ; warzige Krystalle, F. 137° unter starkem Schäumen; l. in Methylalkohol, A., Aceton, Eg., wl. in k. Essigester, noch weniger in Ä.; unl. in reinem W., erteilt ihm jedoch saure Rk.; geht mit NaOH in *p*-Acetaminophenylarsenoxyd über, das beim Ansäuern mit Essigsäure in der krystallinischen, beim Fällen durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fast ausschließlic in der anhydrierten Form ausfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1070—75. 6/5. [10/4.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG-SPEYER-Hauses.)

BUSCH.

Br. Pawlewski, *Farbe und Konstitution*. Über den Einfluß gegenseitiger Stellung von chromophoren und auxochromen Gruppen auf die Farbe der Verbb. (vgl. LEY, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbb., Leipzig 1911) machte Vf. schon vor einigen Jahren (Chemik Polski 1906. 80) folgende Beobachtungen: Bezeichnet man die drei isomeren *Aminobenzoessäuren* mit O, M und P, die drei isomeren *Nitrobenzaldehyde* mit o, m und p, so kann man durch SCHIFFSche Kondensation neun Isomere der gemeinsamen Formel  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  erhalten. In allen findet sich zwischen zwei benachbarten Benzolringen eine feste chromophore Gruppe  $\cdot\text{N} : \text{CH} \cdot$ ; dagegen können die auxochrome  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe und die zweite chromophore Gruppe  $\text{NO}_2$  ihre Stellung im Molekül verändern. Folgende Tabelle zeigt den F. (II.) und die Farbe (III.) der verschiedenen Isomeren (I):

I.	Oo	Om	Op	Mo	Mm
II.	167—168°	198—200°	165—167°	220—222°	260—262°
III.	Ziegelrot	gelb	farblos	farblos	weiß

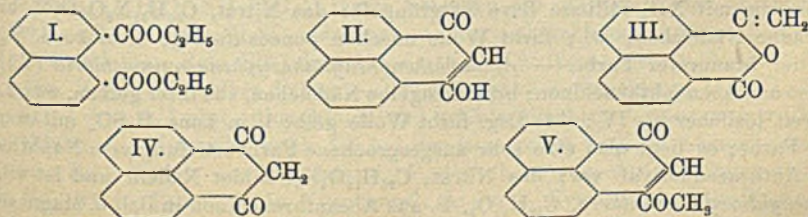
I.	Mp	Po	Pm	Pp
II.	246—247°	246—248°	244—245°	275—276°
III.	hellgelb	farblos	weiß	hellgelb

Die angegebenen Farben beziehen sich nur auf chemisch reine und frische Verb.; die Mehrheit der Isomeren ändert ihre Farbe schon im Tageslicht u. wird braun oder rot; nur die Körper Oo und Mp besitzen eine dauernde Farbe. Aus der Tabelle zieht Vf. folgende Schlüsse: In den Anthranilsäurederivaten wird die Farbe desto stärker und deutlicher, je näher die chromophoren und auxochromen Gruppen nebeneinander stehen; bei den Derivaten der zwei anderen Aminobenzoesäuren dagegen führt die weiteste Entfernung der CO<sub>2</sub>H- und der Nitrogruppen zur gefärbten Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1103—4. 6/5. [20/4.]) BUSCH.

Jean Piccard, *Über holo- und merichinoide Salze des Benzidins. Entgegnung an Herrn Madelung.* Der Vf. kritisiert den S. 1215 mitgeteilten Vers. MADELUNGS. Es ist hierbei zunächst übersehen, daß das zur Oxydation angewandte Brom nicht nur oxydierend, sondern auch substituierend wirkt. Ferner fehlt der Nachweis, daß in dem ersten merichinoiden Nd. MADELUNGS wirklich ein halbchinoides Salz vorliegt. Die Verss. des genannten Autors liefern keinen Beweis dafür, daß das holochinoides Salz aus Benzidin intensiv gefärbt sei. Nach Verss. des Vfs. liefert das Benzidin mit weniger als 2 Atomen Halogen merichinoide Farbsalze (je nach den Umständen blauviolett, blau oder grün), während das holochinoides Ioniumsalz dieser Base, das durch 2 Atome Halogen entsteht, gelb gefärbt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 959—60. 6/5. [4/4.] München.) SCHMIDT.

A. E. Tschitschibabin,  *$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trinaphthylmethan.* (Vgl. TSCHITSCHIBABIN, S. 883.) Das  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trinaphthylmethan, C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>, wird beim Kochen von  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trinaphthylcarbinol mit einer gesättigten Jodwasserstoff-Eisessigsäure erhalten. Schwach bläulich-prismen aus Essigester, F. 191°; ll. in Bzl., wl. in Ä., k. A. und Eg., reichlicher beim Erwärmen mit blauer Fluoreszenz; unl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Geht bei längerem Stehen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wahrscheinlich infolge von Sulfurierung, in Lsg., wobei die Schwefelsäure eine starke blaue Fluoreszenz annimmt. Der geschmolzene KW-stoff färbt sich vermutlich infolge Oxydation oberflächlich rot und dann braun. Nimmt am Licht an der Oberfläche eine bräunlichgelbe Farbe an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1105—7. 6/5. [18/4.] Moskau. Org.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

G. Errera, *Über das Perinaphthindandion. Äthyl-naphthalat*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Formel I). B. beim Erhitzen eines Gemisches von Methyl-naphthalat, bereitet aus einer Kalisäure von Naphthalsäure durch Methylsulfat, und überschüssigem Essigester mit Natrium oder aber beim Kochen von Methyl-naphthalat mit absolutem A. in Ggw. einer geringen Menge Natriumäthylat. Farblose Krystalle, F. 54,5°. — *Perinaphthindandion*, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Formel II.). B. beim 3-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 50 g Naphthalanhydrid, 100 g Malonester und 50 g geschm. ZnCl<sub>2</sub> auf 170—175°.

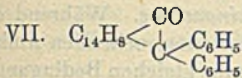
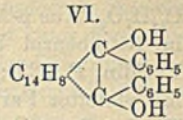
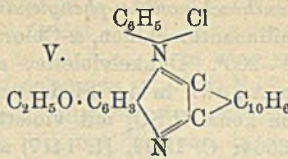
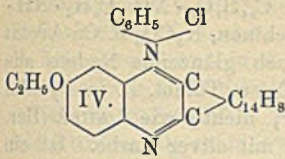
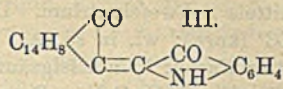
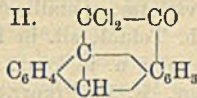
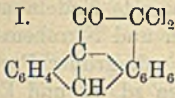


Die über den Äthylester gereinigte Verb., gelbe bis rote Krystalle (aus A. u. dann aus Essigsäure), gegen 250° sich bräunend unter Zers. und gegen 265° schm., swl. in W., Bzn., Xylol; die Löslichkeit in W., A. und Essigsäure, wird durch große Mengen von Mineralsäuren, besonders von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stark vermehrt; ll. in Basen u. Alkalicarbonaten. Die für die Verb. noch in Betracht kommende Formel III. ist wegen ihrer leichten Löslichkeit in Basen und Carbonaten und der daraus unveränderten Fällbarkeit durch SS. ausgeschlossen, ebenso die tautomere Formel IV., da dagegen die B. von Salzen und Estern sowie ihre Verseifbarkeit spricht; die Muttersubstanz zeigt auch eine von der der Salze und Ester wenig abweichende Färbung. *Methylester*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Formel V.). B. aus dem Naphthindandion in KOH durch Methylsulfat neben einer Verb., rotbraune Krystalle (aus Xylol), F. gegen 315°. Gelbbraune Krystalle, F. 144°, unl. in W. u. Basen, l. in w. Methylalkohol, swl. in PAe., leicht verseifbar; enthält eine ·OCH<sub>3</sub>-Gruppe. *Äthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, gelbbraune Krystallkrusten, F. 147,5°. — Die Einw. von Phenylhydrazin auf das Naphthindandion ergab bisher keine eindeutigen Resultate; erhalten wurden unter verschiedenen Bedingungen eine Verb., goldgelbe Schuppen, F. 260—265°, neben anscheinend Acetylphenylhydrazin sowie ein Körper, braune Nadeln, F. 219°. (Gazz. chim. ital. 41. I. 190—97. 17/4. 1911. [Juli 1910.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

C. Liebermann und M. Zsuffa, *Derivate des Aceanthrenchinons*. Die weitere Unters. des Aceanthrenchinons (vgl. S. 735) ergab einen weitgehenden Parallelismus mit dem Acenaphthenchinon. Man reinigt es am besten über die Bisulfatverb. (Nadeln). Die bei der Oxydation in Eg. mit einem großen Überschuß an Chromsäure entstehende Anthrachinoncarbonsäure erwies sich als *1-Anthrachinoncarbonsäure*. Der bei der Dest. des Aceanthrenchinons über Zn-Staub entstehende KW-stoff hatte zwar die Zus. des *Aceanthrens*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>, zeigte aber einen unscharfen F.; offenbar bilden sich gleichzeitig mehrere KW-stoffe und schwerer l. sauerstoffhaltige Prodd.; noch schlechter verläuft die Reduktion mit HJ (D. 1,7) und rotem P bei 170—180°, wobei stets noch sauerstoffhaltige Prodd. erhalten wurden. — *Dichloraceanthrenon*, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub> (I. oder II.), B. in POCl<sub>3</sub> aufgeschlämmt mit 1 Mol. PCl<sub>5</sub> bei Siedetemp.; gelbe Nadelchen, aus Bzl., F. 182—184°. — *Aceanthrenindolindigo*, C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, B. in Eg. mit etwas über 1 Mol. Indoxyl und HCl bei Siedetemp.; braune Nadelchen, u. Mk., aus Bzl., F. 266°; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit brauner Farbe, die bald in Grau (Spaltung unter B. von Aceanthrenchinon), dann in Blau (Oxydation des Indoxyls zu Indigo) umschlägt; seine Färbeeigenschaften sind ungenügend. — *Aceanthrenthionaphtheindigo*, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (= Formel III., wenn für NH S gesetzt wird), B. wie III. unter Verwendung von Oxythionaphthen statt des Indoxyls; ähnlich der vorigen Substanz, aber viel schwerer l.; wird aus sd. Toluol umkrystallisiert. Die Hydrosulfatküpe ist schwach blaugrün mit braunen Küpenblumen; Leinen färbt sich daraus an der Luft catechubraun; ohne technischen Wert.

Aceanthrenchinon gibt mit salzsaurem 5-Äthoxy-2-aminodiphenylamin (der BOHN-schen Base) in Eg. mit rauchender HCl *Aceanthrenphenyläthoxyphenazoniumchlorid*, C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OCl (IV.); metallglänzend carminrot; ll. in W. und A. mit cochenilleroter Farbe; die mit NH<sub>3</sub> fällbare Base ist grüngelb; das Nitrat, C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N, bildet rotbraune Nadelchen, wl.; färbt Wolle unschön ponceaufarbig; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit tief braunroter Farbe. — *Acenaphthenphenyläthoxyphenazoniumchlorid* (V.), B. ebenso aus Acenaphthenchinon; bräunlichgelbe Nadelchen, aus ihrer gelben, wss. Lsg.; ist weit löslicher als IV.; ihre Lsg. färbt Wolle gelb; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit orange-roter Farbe; es liegt also eine sehr ausgesprochene Farbvertiefung vom Naphthalin-zum Anthracenderivat vor; das Nitrat, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, bildet Nadeln und ist wl. — *Diphenyldioxydiaceanthren*, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, B. aus Aceanthrenchinon in Bzl. u. Magnesium-

Brombenzol in Ä. bei 10-stdg. Erwärmen zum Sieden nach beendeter Rk.; hell-



gelbe Nadelchen, aus Bzl.-Lsg., F. 160—162° (nicht ganz scharf). — *Diphenylacanthrenon*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}$  (VII.), B. aus VI. in sd. Eg. durch tropfenweisen Zusatz von rauch. HCl, gelbe Nadelchen, aus Eg., F. 215—217°.

Vers., aus mehrkernigen aromatischen KW-stoffen noch andere Chinone, ähnlich dem Aceanthrenchinon aufzubauen, sind bisher nicht gelungen. — Mittels Oxalylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  haben Vff. nach dem früher (l. c.) beschriebenen Verf. noch folgende Carbonsäuren erhalten: *p*-Diphenylcarbonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , B. aus Diphenyl, Oxalylchlorid,  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{CS}_2$  beim Erhitzen; Nadeln, aus Bzl., F. 224°; gibt ein wl. Na-Salz. Dibenzyl gab auf dieselbe Weise (nach einem Vers. von P. C. MITTER) *Dibenzylcarbonsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , vom F. 228—230°. — *Retenmonocarbonsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , B. aus Reten in analoger Weise, F. 121—123°; das Na-Salz ist wasserhaltig. — *Xanthendicarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , B. ebenso aus Xanthen; schm. noch nicht bei 265°; swl. in A., Toluol. Hier entsteht also ausnahmsweise eine Dicarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 852—58. 8/4. [28/3.]) BUSCH.

Fritz Ullmann, *Untersuchungen in der Anthrachinonreihe*. (Vorläufige Mitteilung s. ULLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 536; C. 1910. I. 1026.) I. Fritz Ullmann und Otto Fodor, *Über  $\alpha$ -Aminoanthrachinon*. *1-p*-Toluolsulfaminoanthrachinon. F. 228,5° (korr.); unl. in A., ll. in sd. Eg., Toluol u. Xylol, sl. in Pyridin u. Nitrobenzol. Wird durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\alpha$ -Aminoanthrachinon verseift. — *1-p*-Toluolsulfomethylaminoanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon, Toluolsulfomethylamid,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln aus A., F. 198° (korr.); wl. in k. A. und Eg., ll. in Toluol, sl. in Pyridin u. Nitrobenzol mit gelber Farbe. — *1-Methylaminoanthrachinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . Durch Lösen der zuletzt beschriebenen Verb. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rote Nadeln, F. 170°; ll. in h. A., Chlf. und Bzl. mit roter Farbe; ll. in w., verd. HCl; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. — *1-p*-Toluolsulfanilinoanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ . Aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon, Toluolsulfanilid,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Cu-Acetat in Nitrobenzol bei 200—210°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 198°; wl. in h. A., ll. in sd. Eg. und Toluol mit gelber Farbe. — *1-Anilinoanthrachinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Durch Verseifen der entsprechenden Toluolsulfosäureverb. mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon, Anilin, K-Acetat, Cu-Acetat und Cu. Rote Blättchen aus A., F. 147,5° (korr.), wl. in A., Bzl., Eg.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. — *4-Nitroanilinoanthrachinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon und *p*-Chlornitrobenzol oder aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon u. *p*-Nitranilin nach der bei der isomeren *o*-Verb. (s. u.) angegebenen Methode. Rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 311° (korr.), in der Siedehitze swl. in A. u. Eg., wl. in Toluol, ll. in Nitrobenzol, Anilin u. Pyridin mit roter Farbe. —

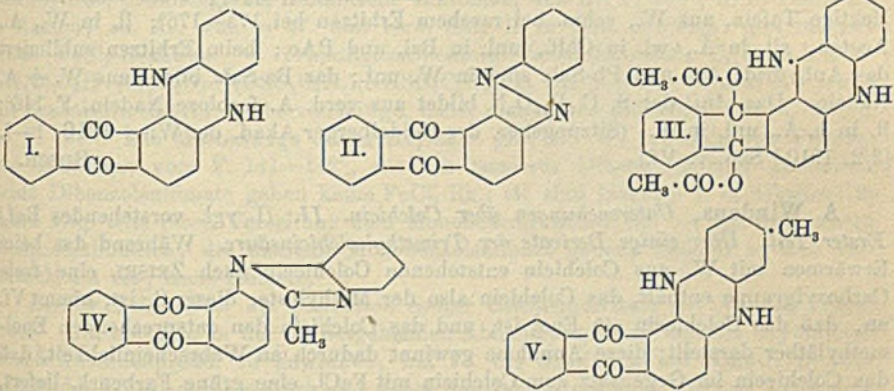
*p*-Aminoanilino-1-anthrachinon,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus der Nitroverb. in sd. A. mittels Schwefelnatrium. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln aus A., F. 203° (korr.); wl. in sd. A., ll. in h. Toluol, sll. in Pyridin und Nitrobenzol mit violetter Farbe; l. in Essigsäure mit roter u. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — *Acetylverb.*,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$ . Rote Nadeln, F. 176° (korr.), ll. in sd. A. und Eg. mit roter Farbe. — *1,1-Dianthrachinonyl-p-phenylendiamin*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{14}H_7O_2$ . Aus *p*-Aminoanilinoanthrachinon,  $\alpha$ -Chloranthrachinon,  $K_2CO_3$  u. Cu-Acetat in Nitrobenzol bei 190—200°. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln aus Pyridin, F. 328°; unl. in A., swl. in der Siedehitze in Eg. u. Toluol, ll. in Pyridin mit violetter Farbe, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violettblauer, nicht, wie LAUBÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3564; C. 1907. II. 1417) angibt, mit oliver Farbe. Ist ein kräftiger violetter Küpenfarbstoff.

II. Fritz Ullmann und Otto Fodor, *Über Anthrachinonazine*. Während das *p*-Nitroanilinoanthrachinon mit Schwefelnatrium glatt zu der entsprechenden Amino-verb. reduziert wird, geht das *o*-Nitroanilinoanthrachinon unter gleichen Bedingungen in das Anthrachinon-1,2-dihydrophenazin (I.) über. Aus diesem entsteht durch Oxydation das Anthrachinon-1,2-phenazin (II.), das beim Kochen mit HCl in eine blaue Substanz übergeht, die wohl als das Anthrachinondihydrochlorphenazin anzusehen ist. Ähnlich wie bei dem Indanthren lassen sich auch bei dem Anthrachinondihydrophenazin die beiden Wasserstoffatome der Iminogruppen nicht als solche nachweisen, sondern es entsteht bei der Acetylierung ein Anthrahydrochinon-derivat von der Zus. III. Die B. von Phenazinderivaten durch Reduktion von *o*-Nitroanilinoanthrachinonen mittels Schwefelnatrium ist allgemeiner Anwendung fähig (s. u.). — Bei der Reduktion des *o*-Nitroanilinoanthrachinons mittels Hydrosulfit entsteht das *o*-Aminoanilinoanthrachinon. — *o*-Nitroanilinoanthrachinon,  $C_{14}H_7O_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon, *o*-Nitranilin,  $K_2CO_3$ , Cu-Acetat u. Cu in sd. Nitrobenzol oder aus  $\alpha$ -Aminanthrachinon, *o*-Chlornitrobenzol in Ggw. von  $K_2CO_3$ , Cu-Acetat u. Cu in sd. Nitrobenzol. Rotbraune Prismen aus Pyridin, F. 293° (korr.), in der Siedehitze fast unl. in A., swl. in Eg., wl. in Toluol, ll. in Pyridin, Anilin u. Nitrobenzol mit braunroter Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — *Anthrachinon-N-1,2-dihydrophenazin* (I.). Aus der *o*-Nitroverb. mittels Natriumsulfid in A. bei 85°. Metallisch glänzende, blaue Nadeln aus Pyridin oder Nitrobenzol, F. 310° (Zers.), unl. in sd. A., swl. in h. Eg. mit grünblauer Farbe, zl. in sd. Pyridin, ll. in Nitrobenzol mit blauer Farbe. Die grüne Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich auf Zusatz von Bichromat gelb. — *Anthrachinon-1,2-phenazin* (II.). Aus der Dihydroverb. in sd. Eg. mittels  $HNO_3$  + Eg. Gelbe Krystalle aus Pyridin, F. 253° (korr.), in der Siedehitze swl. in A., wl. in Eg., ll. in Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orangefarben, die in konz. HCl gelbbraun. Die gelbe Anilinsg. färbt sich beim Kochen blau. Regeneriert mit Hydrosulfit die Dihydroverb. — *9,10-Diacetylanthrahydrochinon-1,2-N-dihydrophenazin* (III.). Beim Kochen von Anthrachinondihydrophenazin mit Na-Acetat und Acetanhydrid. Gelbrote Nadeln, F. 256° (korr.), swl. in Ä., wl. in A., ll. in sd. Toluol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

*1-o-Aminoanilinoanthrachinon*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus *o*-Nitroanilinoanthrachinon, Natriumhydrosulfit und NaOH. Violette Nadeln aus A., F. 204° (korr.), zl. in sd. A., ll. in Eg. und Pyridin mit roter Farbe. Die blaue Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich beim Erwärmen grün. — *Acetylverb.*,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$ . Aus der Base und Acetanhydrid. Rote Krystalle, F. 257° (korr.); zl. in w. A. und Eg. mit roter Farbe, ll. in Pyridin und Anilin. — *Methyl-1-anthrachinonylphenylimidazol* (IV.). Aus Aminoanilinoanthrachinon, K-Acetat und Acetanhydrid. Citronengelbe Prismen aus A., F. 237°, unl. in Ä., ll. in w. A. und Eg. mit gelber Farbe; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird beim Erwärmen blaugrün. — *1-o-Nitro-p-toluido-*



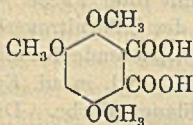
*anthrachinon*,  $C_{21}H_{14}O_4N_2$ . Aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon, o-Nitro-p-toluidin,  $K_2CO_3$  u. Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Rote Nadeln aus Pyridin, F. 254°, swl. in h. A., zl. in sd. Eg. und Toluol mit roter Farbe. — *Anthrachinon-1,2-N-dihydro-4'-methylphenazin* (V.). Aus der eben beschriebenen Nitroverb. mittels Schwefelnatrium in sd. A. Blaugrüne Nadeln aus Nitrobenzol oder Pyridin. — *4'-Chlor-2'-nitroanilino-1-anthrachinon*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2$ . Aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon, 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol, K-Acetat und Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Kupferrote Nadeln, F. 341° (korr.), unl. in A., swl. in sd. Eg., ll. in sd. Pyridin mit roter Farbe. — *Anthrachinon-1,2-N-dihydro-4'-chlorphenazin*,  $C_{20}H_{11}O_2N_2Cl$ . Aus der Chlornitroverb. mittels Natriumsulfid in sd. A. Metallglänzende, violette, grün irisierende Nadeln aus Nitrobenzol, schm. zwischen 310 und 320°, unl. in A. und Ä., swl. in sd. Eg. mit grünblauer, ll. in Anilin, Pyridin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. Die olivgrüne Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich mit Bichromat gelb und scheidet auf Zusatz von W. das gelbe Anthrachinonchlorphenazin ab.



III. Fritz Ullmann und Masuo Sone, *Über Anthrachinon-1,2-acridon*. Die Darst. des Anthrachinon-1,2-acridons ist bereits früher kurz beschrieben worden. Die Formel des Acridons ergibt sich aus der Überführung in das Azin VI. — *p*-Brombenzoylbenzoesäure,  $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Aus Phthalsäureanhydrid, Brombenzol und  $AlCl_3$ . Blättchen aus verd. A., F. 173°. — *2-Bromanthrachinon*,  $C_{14}H_7O_2Br$  (KAUFLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 62; C. 1904. I. 519). Aus *p*-Brombenzoylbenzoesäure u. konz.  $H_2SO_4$  bei 160°. F. 204—205°. — *Anthrachinon-2-anilino-o-carbonsäure*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (vergl. ULLMANN, l. c.). Aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon, o-Brombenzoesäure, Cu, Cu-Acetat u. K-Acetat in Nitrobenzol bei 180°. Orangerote Nadeln aus Eg., F. 296°; meist swl., etwas leichter in sd. Nitrobenzol, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — *Anthrachinon-1,2-acridon*. Orangerote Nadeln aus Nitrobenzol, meist unl.; swl. in sd. Pyridin und Nitrobenzol; l. in alkoh. NaOH mit violetter, in konz.  $H_2SO_4$  mit weinroter Farbe. — *Anthrachinon-1,2-acridonazin* (VI.). Beim Eintragen von Hydrazinhydrat in die sd. heiße Pyridinlsg. von Anthrachinonacridon. Orangerote Nadeln; meist swl. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist rot, die in alkoh. NaOH orangefarben u. zeigt gelbgrüne Fluorescenz. (LIEBIGS Ann. 380. 317—41. 28/4. [20/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. Windaus, *Untersuchungen über Colchicin*. I. Während nach den Unterss. von ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 9. 865 [1888] und früher) die Anordnung der XV. 1.

an O und N gebundenen Seitenketten des Colchicins, das nach ZEISEL die Zus.  $C_{22}H_{25}O_6N$  hat, ziemlich sicher aufgeklärt worden ist, sind über den Bau des Kohlenstoffkernes im Colchicin bisher noch keine Mitteilungen publiziert worden. — Vf. hat bei der Oxydation des Colchicins in 5%ig. KOH mit  $KMnO_4$  durch 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade neben Oxalsäure eine Dicarbonsäure,  $C_{11}H_{12}O_7$ , erhalten, die sich als eine *Trimethoxy-o-phthalsäure* erwies; da sie von der bekannten Trimethyläthergallo-carbonsäure (vgl. FEIST, Arch. der Pharm. 245. 617; C. 1908.



I. 527) verschieden ist, muß ihr nebenstehende Formel zukommen. — Aus dem Reaktionsprod. wurde durch vorsichtige Sublimation (vgl. KEMPF, Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 207; C. 1908. II. 1407) unter vermindertem Druck bei  $220^\circ$  das *Anhydrid*,  $C_{11}H_{10}O_6$ , erhalten; es bildet Nadeln, aus Ä., F. 143—144°; reagiert gegen Lackmus neutral; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, wl. in Ä., unl. in PAe., fast unl. in k. W., l. in h. W. unter Zers. Gibt beim kurzen Kochen mit W. die Säure  $C_{11}H_{12}O_7$ ; diese bildet durchsichtige Tafeln, aus W., schn. bei raschem Erhitzen bei  $175-176^\circ$ ; ll. in W., A., Aceton, zll. in Ä., wl. in Chlf., unl. in Bzl. und PAe.; beim Erhitzen sublimiert das Anhydrid; Ag- und Pb-Salz sind in W. unl.; das Ba-Salz bildet aus W. + A. Nadeln. Das *Anil* der S.  $C_{17}H_{15}O_6N$  bildet aus verd. A. farblose Nadeln, F.  $146^\circ$ ; ll. in h. A., unl. in W. (Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wiss. 1910. 1—7. [2/2. 1910.] Sep. v. Vf.)

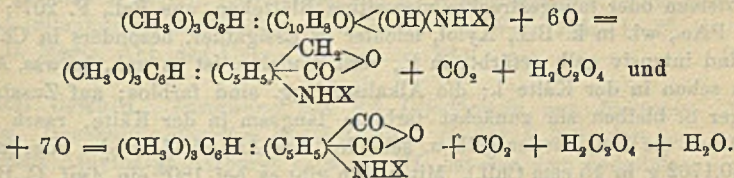
BUSCH.

**A. Windaus, Untersuchungen über Colchicin. II.** (I. vgl. vorstehendes Ref.) *Erster Teil. Über einige Derivate der Trimethylcolchicinsäure.* Während das beim Erwärmen mit W. aus Colchicin entstehende Colchicein nach ZEISEL eine freie Carboxylgruppe enthält, das Colchicin also der Methylester dieser S. ist, nimmt Vf. an, daß das Colchicein ein Enol ist, und das Colchicin den entsprechenden Enolmethyläther darstellt; diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß das Colchicein im Gegensatz zum Colchicin mit  $FeCl_3$  eine grüne Farbenrk. liefert, die nur für Phenole u. Enole charakteristisch ist. Aus der Abspaltung von Essigsäure beim Erwärmen von Colchicein mit starker HCl und der B. von Trimethylcolchicinsäure schließt ZEISEL, daß hierbei ein am N gebundener Acetylrest abgespalten wird. Der Aufbau der bisher von ZEISEL erhaltenen Verbb. läßt sich also nach den Unters. von ZEISEL und den Resultaten der vorhergehenden Arbeit in folgender Weise darstellen: *Colchicin*,  $C_{22}H_{25}O_6N = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OCH_3)(NHCOCH_3)$ ; *Colchicein*,  $C_{21}H_{23}O_6N = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OH)(NHCOCH_3)$ ; *Trimethylcolchicinsäure*,  $C_{19}H_{21}O_6N = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OH)(NH_2)$ .

Es ist für Colchicin und seine Derivate charakteristisch, daß die wenig gefärbten wss. oder alkoh. Lsgg. auf Zusatz von HCl tiefgelb werden. Eine Unters. dieser Rk. hat ergeben, daß dieser Farbumschlag durch die B. von stark gefärbten Salzsäureadditionsprod. hervorgerufen wird. So liefert z. B. das fast farblose Trimethylcolchicinsäuremonochlorhydrat in absol. A. beim Sättigen mit HCl-Gas bei niedriger Temp. das dunkelgelbe *Trimethylcolchicinsäuredichlorhydrat*,  $C_{18}H_{21}O_6N \cdot 2HCl \cdot H_2O$ , Krystalle, ll. in W., A., Chlf., swl. in absol. A., der mit HCl gesättigt ist, unl. in Ä.; gibt mit  $FeCl_3$  dieselbe Farbenrk. wie das Monochlorhydrat, enthält also noch die freie Enolgruppe, spaltet bei  $100^\circ$  HCl ab unter B. des Monochlorhydrats; vielleicht ist das zweite Mol. HCl an ein Oxydsauerstoffatom, dem sechsten Sauerstoffatom der Trimethylcolchicinsäure, gebunden; möglicherweise sind nach dieser Auffassung die Salze, welche Colchicin u. Colchicein bilden, Oxoniumsalze. Die Reindarst. der Trimethylcolchicinsäure, bezw. ihres Monochlorhydrats gelingt am besten über das Dichlorhydrat. — *Trimethylcolchicinsäuredibenzoat*,  $C_{38}H_{29}O_7N = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OCOC_6H_5)(NHCOOC_6H_5)$ , B.

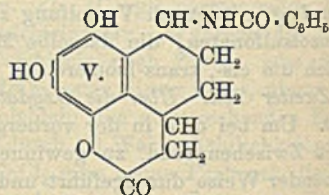
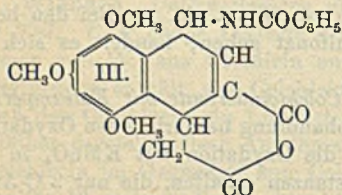
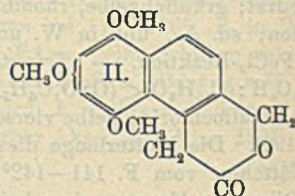
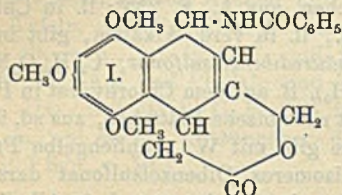
aus dem Chlorhydrat in Pyridin mit Benzoylchlorid; schwach gelbliche, dreiseitige Prismen, aus sd. Aceton, F. 298° unter Zers.; swl. in Methylalkohol, A., unl. in SS. und Alkalien; gibt keine Eisenchloridrk. mehr. Die Tatsache, daß beim Schütteln mit KOH und Benzoylchlorid eine Benzoylierung stattfindet, macht es unwahrscheinlich, daß die OH-Gruppe einem Carboxyl zugehört. — *N-Benzoyltrimethylcolchicinsäure*,  $C_{28}H_{35}O_8N = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OH)(NHCOC_6H_5)$ , B. aus dem Dibenzoat in 95%ig. A. mit 25%ig. KOH auf dem Wasserbade; schwach gelbliche Nadeln, aus sd. 95%ig. A., F. 253—254°; ll. in Chlf., zll. in h. Aceton, wl. in k. A., Essigäther, fast unl. in A., W.; ll. in verd. Alkalien; gibt mit  $FeCl_3$  eine dunkelgrüne Färbung. Ist ohne Einw. auf blaues Lackmuspapier, was auch gegen die Auffassung der S. als acylierte Aminosäure spricht. — *N-p-Nitrobenzoyltrimethylcolchicinsäure*, Prismen, F. 256°. — *N-p-Brombenzoyltrimethylcolchicinsäure*, Blättchen, F. 253°. — *N-Benzolsulfotrimethylcolchicinsäure*,  $C_{22}H_{25}O_7NS = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OH)(NHSO_2C_6H_5)$ , B. in 10%ig. KOH mit Benzolsulfochlorid aus dem Chlorhydrat; grünlichgelbe, rhombische Blättchen, aus A., F. 255°; ll. in Chlf., zll. in Aceton, sd. A., unl. in W. und verd. SS., ll. in verd. Alkalien, gibt intensiv grüne  $FeCl_3$ -Reaktion. — *Trimethylcolchicinsäuredibenzolsulfonat*,  $C_{31}H_{29}O_9NS_2 = (CH_3O)_3C_6H : (C_{10}H_8O) < (OSO_2C_6H_5)(NHSO_2C_6H_5)$ , B. aus dem Chlorhydrat in Pyridin mit Benzolsulfochlorid; gelbe vierseitige, meist rhombische Blättchen, aus sd. 95%ig. A., F. 196°. Die Mutterlauge dieser Krystalle gibt mit W. grünlichgelbe Prismen und Blättchen vom F. 141—142°, die ein isomeres Dibenzolsulfonat darstellen. Beide Dibenzolsulfonate geben keine  $FeCl_3$ -Rk.; sie sind langsam l. in Alkalien; in dieser Lsg. tritt rasch Verseifung zum Monobenzolsulfonat ein. — Bei den beiden Dibenzolsulfonaten, die dasselbe Monobenzolsulfonat geben, handelt es sich vermutlich um *cis*-, *trans*-Isomere.

*Zweiter Teil. Über die Oxydation einiger Colchicinderivate mit Kaliumpermanaganat.* Um bei dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Oxydationsprozeß Zwischenprodd. zu gewinnen, hat Vf. die Oxydation mit  $KMnO_4$  in sehr schonender Weise durchgeführt und dabei Substanzen erhalten, die nur 3 C-Atome weniger enthalten als die Trimethylcolchicinsäure, und zwar ein Lacton (= Colchid) und ein Säureanhydrid (= Colchinsäureanhydrid). Die Rkk. verlaufen wahrscheinlich nach folgendem Schema:

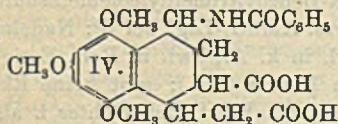


*N-Benzoylcolchid*,  $C_{23}H_{23}O_6N$  (I?), B. aus 10 g *N-Benzoyltrimethylcolchicinsäure* in 100 ccm 2%ig. KOH mit 500 ccm einer 4%ig. wss.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 0°; Nadeln, aus h. A., F. 239°; ll. in Chlf., zll. in Aceton, wl. in k. A., swl. in Bzl., Essigäther, PAe., Ä., W.;  $[\alpha]_D^{17} = -275^\circ$  (0,8095 g in 15 ccm Chlf.); gibt keine Rk. mit  $FeCl_3$ ; wirkt nicht auf Lackmuspapier ein; in alkoh. KOH viel leichter l. als in A.; in dieser Lsg. herrscht ein Gleichgewicht zwischen Oxysäuresalz, Lacton u. KOH, und es hängt daher von der Menge des vorhandenen Alkalis ab, ob beim Verdünnen mit W. eine Fällung des Lactons eintritt oder nicht; auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich das *N-Benzoylcolchid* unverändert aus. Bei energischer Oxydation gibt es die 3,4,6-Trimethoxy-1,2-phthalsäure. Auf Grund seines Verhaltens und der weiter unten beschriebenen Unters. hält Vf. die Formel I. für die Verb. für wahrscheinlich. — Beim Erhitzen des *N-Benzoylcolchids* im Sublimationsapp. von KEMPF unter vermindertem Drucke, 2 Stdn. auf 250° entstehen zwei Sub-

stanzen, Benzamid u. eine Verb, die Vf. *Trimethoxyhomonaphthid*,  $C_{16}H_{16}O_6$ , nennt, u. der er Formel II. gibt; letztere bildet Nadeln, aus sd. W., F. 138°; II. in Ä., Chlf., mäßig l. in k. A., wl. in k. Methylalkohol, swl. in k. W.; es verhält sich wie ein Lacton. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Kochen des N-Benzoylcolchids mit alkoh. HCl; zum kleinen Teil geht hierbei die normale Verseifung zu Benzoesäure u. dem entsprechenden Amin, dem Colchid, vor sich; das Pikrat des letzteren,  $C_{16}H_{16}O_5N \cdot C_6H_5O_2N_3$  bildet gelbe Prismen, aus sd. W., F. 165°. Daß es sich im Trimethoxyhomonaphthid um ein Naphthalinderivat handelt, wird durch verschiedene Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht; es ist gegen Oxydationsmittel beständiger als das N-Benzoylcolchid, das nach dieser Auffassung ein Dihydro-naphthalinderivat sein würde, woraus sich auch die leichte Abspaltbarkeit von Benzamid erklärt. Im Gegensatz zum N-Benzoylcolchid besitzt das Trimethoxyhomonaphthid kein optisches Drehungsvermögen, was auch mit der Formulierung im Einklang steht.



*N-Benzoylcolchinsäureanhydrid*,  $C_{23}H_{21}O_7N$  (III.?), B. aus 10 g N-Benzoyltrimethylcolchieinsäure in 100 ccm 3%ig. KOH mit 650 ccm einer 4%ig.  $KMnO_4$ -Lsg.; gelbe Prismen oder langgestreckte vierseitige Blättchen, aus Bzl., F. 207°; swl. in W., Ä., PAe., wl. in k. Bzl., Xylol, leichter in Essigäther, besonders in Chlf. Die Lsgg. sind intensiv gelb gefärbt; in k., verd. Sodalsg. ist es unl., in wss. Alkalien langsam schon in der Kälte l.; die Alkalisalzlsgg. sind farblos; auf Zusatz überschüssiger S. bleiben sie zunächst farblos; langsam in der Kälte, rasch in der Hitze färben sie sich wieder gelb u. scheiden das Anhydrid wieder aus;  $[\alpha]_D^{16} = -288^\circ$  (0,1762 g in 15 ccm Chlf.). Mit Anilin gibt es bei 180° ein *Anil*,  $C_{22}H_{20}O_6N_2$ , fast farblose Nadeln, aus verd. A., F. 226°.



Beim Erhitzen des N-Benzoylcolchinsäureanhydrids in 75%iger Essigsäure mit Zn-Staub auf dem Wasserbade nimmt es 1 Mol.  $H_2$  und 1 Mol.  $H_2O$  auf unter B. eines Tetrahydro-naphthalinderivats, das unter den angewandten Bedingungen als freie Dicarbonsäure, der vielleicht die Formel IV. zukommt, erhalten wurde: *Verb.*  $C_{23}H_{25}O_8N$ , weiße Nadeln, aus verd. Aceton, F. 158° nach vorherigem Sintern; II. in Chloroform, Essigäther, Aceton, Eg., Alkohol, swl. in Äther, Petroläther und Wasser; ist gegen Oxydationsmittel, besonders gegen  $KMnO_4$  sehr beständig. — Beim Erwärmen mit HJ (D. 1,72) gibt das N-Benzoylcolchinsäureanhydrid in Eg. und ebenso auch sein Dihydroderivat unter Abspaltung von 3 Mol. Methyljodid, 1 Mol.  $CO_2$  und Anhydridbildung zwischen dem übrigbleibenden Carboxyl u. einem

durch Verseifung gebildeten Phenolhydroxyl die Verbindung  $C_{16}H_{17}O_6N$  (V. ?); farblose Nadeln, aus 75% ig. Essigsäure, färbt sich über 200° dunkel, zers. sich gegen 230°; unl. in W., Ä., wl. in k. 75% ig. Essigsäure, ll. in A., Aceton, Eg.; reagiert gegen Lackmuspapier neutral. — Für die Formulierung des Benzoylcolchinsäureanhydrids (III.) kamen u. a. folgende Gesichtspunkte in Betracht: Die Anhydridbildung beim Übergang von Verb. IV. in V. findet sicher in 1,8-Stellung des Naphthalinringes statt (vgl. SACHS, LIEBIGS Ann. 365. 53; C. 1909. I. 1409); das andere Carboxyl von III. muß sich danach in Stellung 7 befinden, und zwar, da es so leicht als  $CO_2$  abgespalten wird, direkt, nicht durch Vermittlung einer  $CH_2$ -Gruppe. Die Doppelbindung in III., die sehr leicht reduziert wird, dürfte sich in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu einem der beiden Carboxyle befinden. Eine weitere Auswahl zwischen den möglichen Formeln gestattet die Beobachtung von ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 9. 22), daß bei der Oxydation der Colchicinsäure kleine Mengen Bernsteinsäure entstehen. Die Stellung der Aminogruppe an dem gesättigten C-Atom in III. folgert Vf. daraus, daß die Colchicinderivate mit freier Aminogruppe, z. B. die Trimethylcolchicinsäure, beständiger gegen hydrolytische Agenzien sind, als dies für ungesättigte Amine bekannt ist.

*N-Acetylcolchid*,  $C_{18}H_{21}O_6N$  (analog Formel I.), B. aus Colchicin durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in der beschriebenen Weise; Nadeln, aus Methylalkohol, F. 221°; ll. in Chlf., Aceton, A., wl. in Essigäther, Ä., PAe. u. W.; der Lactonring ist sehr schwer, nur durch alkoh. KOH aufspaltbar. Das neben dem *N-Acetylcolchid* in geringer Menge entstandene *N-Acetylcolchinsäureanhydrid* bildet tiefgelbe Nadeln vom F. 201°, die sich farblos in Alkalien auflösen. — *N-Benzolsulfocolchinsäureanhydrid*,  $C_{21}H_{21}O_6NS$  (analog Formel III.), B. aus *N-Benzolsulfotrimethylcolchicinsäure* (10 g) in 100 ccm 3% ig. KOH mit 24 g  $KMnO_4$  in 600 ccm W. bei 0°; langgestreckte, vierseitige Blättchen, aus Chlf.-PAe. oder verd. Aceton oder verd. Essigsäure, F. 242—243° (Zers.). Ist der Verb. III. sehr ähnlich; unl. in W., PAe., Ä., swl. in Bzl., Essigäther, etwas leichter in Chlf., Aceton, Eg. Die tiefgelbe Lsg. in Essigsäure wird auf Zusatz von Zn-Staub rasch farblos; in verd. KOH ist das Säureanhydrid farblos l. — Um zu beweisen, daß das *N-Benzolsulfocolchinsäureanhydrid* und das *N-Benzoylcolchinsäureanhydrid* Derivate derselben Grundsubstanz sind, hat Vf. die eine Acylverb. durch Verseifen u. Wiederacylieren in die andere übergeführt. (Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wiss. 1911. 1—27. [14/1.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Univ.-Lab. Sep. v. Vf.)  
BUSCH.

Adolf Oswald, *Gewinnung von 3,5-Dijodytyrosin aus Jodeiweiß*. II. Mitteilung. *Gewinnung desselben aus Jodglidin*. (I. vgl. S. 988; dort muß es 38 mm v. o. anstatt Äthylbaryt Ätzbaryt heißen.) Vf. hat aus dem Jodglidin, einem von V. KLOPPER, Dresden, aus Weizeneiweiß dargestellten Jodeiweißpräparat, das den Angaben der Firma zufolge 9,18% J in organischer Bindung enthält, durch 8 bis 22-stdg. Kochen mit alkalifreiem Baryt 3,5-Dijodytyrosin erhalten, und zwar 1,15 g aus 85 g, also 1,3% des Ausgangsmaterials. Da dieses 9,18 g J enthält, waren 7,3% desselben in Form von Jodytyrosin gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 200 bis 203. 3/4. [16/2.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des eidgen. Polytechnikums.)  
BUSCH.

## Physiologische Chemie.

J. Flieringa, *Über das Saponin aus den Blättern von Trevesia sundaica Miquel*. Durch Extraktion der getrockneten Blätter mit A., Eindampfen der alkoh. Lsg., Verdünnen mit W., Ausschütteln mit Ä. zwecks Entfernung beigemischtes Waxes, nochmaliges Verdünnen mit W. und Sättigung mit  $NH_4$ -Sulfat wurde ein Saponin

gewonnen, das durch fraktionierte Fällung aus alkoh. Lsg. mittels Ä. und andere Manipulationen in verschiedene Fraktionen zerlegt wurde. Durch Kochen derselben mit SS. wurden Sapogenine u. verschiedene Zucker (Hexosen, Pentosen u. Methylpentose) erhalten; ähnliche Zerss. wurden unter der Einw. von Alkali beobachtet. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 401—9. 22/4. 433—39. 29/4.; Arch. der Pharm. 249. 161—73. Utrecht. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**M. Tswett**, *Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung*. Der Vf. erörtert als Arbeitshypothese eine Auffassung der physikalischen Chromophyllfunktion, deren Prinzip er schon früher (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 2. 195) formuliert hat. Nach LOMMEL ist die Arbeit jedes Lichtstrahls im lebenden Blatt proportional seinem Wärmehalt und dem Grade seiner Absorption durch das Chlorophyll, d. h. proportional der Energie-(Wärme-)menge, welche vom durchstrahlten Farbstoff zurückgehalten wird. Dies hält der Vf. für wahrscheinlich, besonders wenn der Satz nicht bezüglich des gesamten Chromophyllapparats, sondern bezüglich einiger aktiver Teilfarbstoffe formuliert wird, und dann nur, wenn die optimalen Bedingungen der Assimilation verwirklicht werden. Der Vf. sagt: Die Arbeit eines Lichtstrahles ist proportional der Energiemenge, welche derselbe beim Durchstrahlen eines Chloroplasten des Chlorophyllinen  $\alpha$  u.  $\beta$  überläßt, wobei die Absorption der Xanthophylline (Carotin, Xanthophylle) photochemisch wirkungslos bleibt. Als aktive Pigmente bezeichnet der Vf. 1. im Chlorophyll: das Chlorophyllin  $\alpha$  u.  $\beta$ ; in den Chromophyllen der Cyanophyceen u. Rhodophyceen: Chlorophyllin  $\alpha$  u. die wasserlöslichen Farbstoffe; in den Chromophyllen der Phäophyceen und Diatomeen: Chlorophyllin  $\alpha$  und  $\gamma$  und wahrscheinlich Fucoxanthin. Wahrscheinlich sind alle an der Photosynthese beteiligten Pigmente fluoreszenzfähig. In der bei fluoreszierenden Körpern die Rückbildung der tautomerer Molekeln begleitenden Lichtemission erblickt nun der Vf. bei diesen aktiven Pigmenten die unmittelbare Quelle derjenigen Energie, welche in den Prodd. der Photosynthese als chemisches Potential aufgespeichert wird. Die Lumineszenzstrahlen werden durch die Kohlensäure (gelöste, als  $H_2CO_3$ ) spezifisch absorbiert. Die Funktion der Chlorophylline ließe sich also in der Umwandlung der polychromatischen Lichtenergie in monochromatische rote von hoher Spannung erblicken.

Die Kohlensäurezers. setzt sich während der Verdunklungsintervalle auf Kosten der in vorangehenden Momenten aufgespeicherten Energie fort (vgl. BROWN, ESCOMBE, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 76. 29; BLACKMAN, MATHAEI, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 76. 402; C. 1905. I. 1476; II. 1105). Diese Induktionserscheinung wird durch obige Hypothese erklärt, denn die Chlorophylline phosphoreszieren höchstwahrscheinlich im Blatt, d. h. sie haben dauernde Lumineszenz. — Weitere Einzelheiten vgl. im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 413 bis 419. 18/4. [23/1.]) BLOCH.

**Viktor Grafe**, *Die biochemische Seite der Kohlensäureassimilation durch die grüne Pflanze*. Nach einer Übersicht über die das Thema betreffenden Literaturangaben bespricht Vf. die von ihm (cf. S. 1369) und in Gemeinschaft mit VIESER (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 431; C. 1909. II. 1479) erhaltenen Resultate. (Biochem. Ztschr. 32. 114—29. 21/4. [15/3.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) KEMPE.

**Emil Abderhalden und Friedrich Wilhelm Strauch**, *Weitere Studien über die Wirkung der Fermente des Magensaftes*. II. Mitteilung. Die Beobachtung, daß Elastin aus Magensaft Pepsin aufnimmt (vgl. I. Mitteilung, ABDERHALDEN u. STEINBECK, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 293; C. 1910. II. 1489), veranlaßte Vf. zur

Unters. der Frage, ob das vom Elastin aufgenommene Pepsin unter Bedingungen, wie sie jenseits des Magens im Darm vorhanden sind, weiter wirkt. Diese Frage ist nach den Versuchsergebnissen zu bejahen. Das vom Elastin aufgenommene Pepsin wirkt auch weiter, wenn das Elastin in verd. Sodalslg. gebracht wird, also unter äußeren Bedingungen, die der Wrkg. des Pepsins direkt schädlich sind. Die Ansicht, daß das Pepsin beim Verlassen des Magens rasch unwirksam gemacht wird, ist also nicht ohne weiteres zutreffend. — Elastin wird vom Pankreassaft abgebaut. — Propepsin, Labferment und Trypsin werden ebenso wie Pepsin von Elastin aufgenommen. Durch Unters. des Verhaltens von Pepsin und Labferment gegenüber Elastin suchten Vf. einen Beitrag zur Frage der *Identität von Labferment und Pepsin* zu liefern. Auch Verss., ob Pepsin- und Labwrkg. durch Schütteln (vgl. ABDERHALDEN und GUGGENHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 331; C. 1908. I. 870) in gleicher Weise beeinflußt werden, wurden angestellt. Die Resultate waren nicht ganz eindeutig. Sie scheinen dafür zu sprechen, daß Labferment und Pepsin verschiedene Fermente sind. — Mit Hilfe von Elastin kann man unter geeigneten Bedingungen Pepsin aus dem Mageninhalt lebender Tiere herausfischen. Das vom Elastin aufgenommene Pepsin kann zum Teil durch W. wieder ausgezogen werden. Auch aus Faeces lassen sich mit Hilfe der Elastinmethode proteolytische Fermente extrahieren.

Die Wrkg. der proteolytischen Fermente auf das Elastin wurde durch Beobachtung der optischen Drehung der Lsg. und Feststellung der Biuretrk. verfolgt. Um für die Biuretreaktion vergleichende Werte zu erhalten, setzten Vf. zu je 1 ccm der Verdauungsflüssigkeit 2 ccm 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub>%ig. Natronlauge und gaben dann aus einer Bürette tropfenweise eine 1%ig. Lsg. von CuSO<sub>4</sub> hinzu. Als Endpunkt nahmen sie den Umschlag der zunächst auftretenden violettroten Färbung in Blau. — Das verwendete *Elastin* wurde aus dem Ligamentum nuchae des Pferdes gewonnen. Die 4 Tage mit W. ausgekochten und von anhaftenden Fleisch- u. Fettresten befreiten Bänder wurden 1 Tag mit 1%ig. Kalilauge digeriert, mit W. ausgekocht, 3 Tage 1%ig. Essigsäure, nach abermaligem Auskochen 1 Tag 5%ig. HCl bei Zimmertemp. ausgesetzt und nach gründlicher Wässerung mit A. und Ä. extrahiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 315—38. 29/4. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

**Emil Aberdalden und Franz Wachsmuth, Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Pepsins und der Salzsäure auf Elastin und einige andere Proteine.**  
III. Mitteilung. (II. Mitteilung cf. vorst. Ref.) Vf. untersuchten die Wrkg. von Magensaft und HCl auf Elastin, ferner die Aufnahme von Pepsin durch Elastin. Schon bei einer Einw. von 2—3 Min. wird Pepsin von Elastin aufgenommen. Mit Hilfe von Elastin läßt sich das Pepsin ziemlich vollständig aus dem Magensaft entfernen. Durch Auflegen von Elastinfasern auf die Magenschleimhaut frisch getöteter Tiere läßt sich Pepsin nachweisen. Wäscht man das auf die Schleimhaut aufgelegte Elastin mit W. ab und bewahrt es in W. bei 37° auf, so läßt sich deutlich ein Abbau des Elastins feststellen. Bei Verss. über die *Wrkg. von Magensaft auf verschiedene Albuminoide* ließ sich eine deutliche Spaltung beim Hufhorn, Fischbein, bei Fingernägeln u. Gänsefederkielen nachweisen. Undeutlich war die Wrkg. bei Pferdeschweif- u. Menschenhaaren. Seide wurde überhaupt nicht angegriffen. — Die proteolytische Wrkg. wurde polarimetrisch verfolgt. — Rohes Elastin gibt die Glyoxylsäureprobe; dem vollständig gereinigten Elastin scheint Tryptophan vollständig fehlen. Hemielastin von BORCHARDT gibt intensive Rk. mit Glyoxylsäure und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 339—64. 29/4. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil v. Skramlik, *Über Harnacidität*. I. Variationen der Harnacidität mit der Kost. Vf. untersuchte auf elektrochemischem und titrimetrischem Wege die Acidität des Harnes 1. nach Eiweiß-Fettnahrung (reine Milchkost), 2. nach Eiweiß-Nucleinsäurenahrung (reine Kalbfleischkost) und 3. nach Kohlenhydratnahrung (strenge vegetabilische Kost). Die gefundenen Zahlen zeigen, daß die Acidität des Harnes bei der Milchkost und der vegetarischen Kost etwa gleich ist, bei der extremen Kalbfleischdiät dagegen viel höher. Titrationsacidität u. Wasserstoffionenkonzentration verändern sich im großen ganzen gleichsinnig, wenn auch kein völliger Parallelismus besteht. So ergab sich z. B. für Milchkost ein höherer Titrationswert als bei der Pflanzenkost, während die Wasserstoffionenmessung hier das entgegengesetzte Verhalten aufwies. Bei der Abhängigkeit der Phenolphthaleintitration von der Gesamtmenge der Phosphate und dem hohen Gehalt des Milchnarns an Phosphorsäure erscheint diese Differenz erklärlich. — Die physikalisch-chemische Messung der Wasserstoffionenkonzentration geschah nach dem Prinzip der NERNSTschen Konzentrationsketten nach den Angaben v. ROHRERS (Methodik cf. Original). — Die Titration der Harnacidität wurde nach MORITZ (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 80. 408) ausgeführt. Der Harn wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilsg. u. Phenolphthalein titriert. Um dem Ausfallen von Calciumphosphat vorzubeugen, wird Natriumoxalat zugesetzt, wobei Calciumoxalat ausfällt, das abfiltriert wird. Der Umschlagspunkt wird durch Zusatz einer gesättigten Lsg. von NaCl deutlicher gemacht.

II. Das Basen- und Säuregleichgewicht im Harn bei den verschiedenen Kostformen. (Unter Mitarbeit von H. C. Thacher.) Durch Best. der für die Basen- u. Säurekonzentration in Betracht kommenden Substanzen im Harn und ihre zahlenmäßige Gegenüberstellung suchten Vf. die angewandten Säuremeßmethoden zu prüfen. Es wurde der Gehalt des Harns bei den verschiedenen extremen Kostformen an  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Sulfat- und aromatische Schwefelsäure)  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und Harnsäure bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Die bemerkenswertesten Analysenzahlen lieferte die reine Kalbfleischdiät. Die Schwefelsäure war hier gegenüber der Milchkost etwa auf das Doppelte erhöht, und zwar sowohl die gepaarte als auch die Sulfatschwefelsäure. Gleichzeitig damit steigt auch der Gehalt an  $\text{NH}_4^+$ . Diese Erscheinung im Verein mit dem Auftreten von Acetonkörper in einzelnen Harnen erinnert ganz an das Bild der Acidose des schweren Diabetikers, das man also beim Gesunden nach konstanter Darreichung von reiner Fleischkost in 3–4 Tagen erzeugen kann. Sehr gesteigert ist auch der Gehalt an Harnsäure und N. — Sämtliche für die Rk. des Harns in Betracht kommenden Substanzen wurden auf die Zahl der cem einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. umgerechnet, die sie in W. gelöst liefern würden. Die Summe der SS. sollte dann der Summe der Basen, vermehrt um die Zahl der cem  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, die zur Titration der gegen Phenolphthalein sämtlich sauren Harnen verwendet wurden, annähernd gleich sein; das war nun bis auf einige wohl zufällige Werte nicht der Fall. Die Differenz erklärt sich wohl durch das Vork. von basischen u. vor allem sauren Körpern (Oxyproteinsäure, Fettsäuren und aromatische SS.) im Harn, die nicht mitbestimmt wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 290–310. 29/4. [7/3.] München. II. mediz. Klinik.)

KEMPE.

Ernst Frey, *Jodid, Nitrat, Sulfat, Phosphat werden durch Sekretion in den Harnkanälchen ausgeschieden. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere XII.* (Vgl. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 29; C. 1910. II. 1147.) Bestimmt man die Konzentration der Harnsalze im Harn und Serum gleichzeitig, so entspricht nur bei sehr kochsalzreichem Tier die NaCl-Konzentration im Harn einem bis zum  $\Delta$  des Harnes eingeeengten Blutfiltrat. NaCl ist also der einzige



Stoff, der lediglich durch Filtration ausgeschieden wird; nur das Bromid verhält sich noch wie  $\text{NaCl}$ ; diese Stoffe sind auch von den Harnsalzen die einzigen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen zurückresorbiert werden. An der Anreicherung aller anderen Harnsalze sind Sekretionsprozesse der Harnkanälchen beteiligt. Jodid, Sulfat und Phosphat werden fast ausschließlich durch Sekretion ausgeschieden, beim Nitrat kommt die Filtration neben der Sekretion quantitativ auch in Betracht; diese Stoffe werden selbstverständlich nicht rückresorbiert. Vf. kommt zu dem Schluß, daß, wenn schon die Harnsalze, für die eine Filtration wohl noch am nächsten liegt, durch Sekretion ausgeschieden werden, so ist die Ausscheidung der spezifischen Harnbestandteile, wie Harnstoff und Harnsäure, erst recht ein Sekretionsprozeß der Kanälchen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 139. 512—31. 19/4. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Die Kochsalzretention, eine Austauscherscheinung zwischen filtriertem und sezerniertem Stoff. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere XIII.* Die Kochsalzretention stellt sich als ein Antagonismus von filtriertem und sezerniertem Stoff dar, als Folge des Austausches von sezernierten Substanzen gegen das filtrierte Kochsalz. Denn die Sekretion der Harnkanälchen geht durch Austausch im molekularen Verhältnis vor sich, und die Gesamtkonzentration des Harnes wird nicht durch Zufügen von festem Stoff zum Glomerulusfiltrat, sondern durch Wasserrückresorption erreicht. (Näheres vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 139. 532—47. 19/4. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Paul E. Howe, H. A. Mattill und P. B. Hawk, *Studien über Fasten. III. Stickstoffverteilung zweier Männer während eines siebentägigen Fasten, welches auf längere Einnahme einer niedrigen Proteindiät folgte; ergänzt durch vergleichende Daten aus der nachfolgenden Periode der Nahrungsaufnahme.* (II. vgl. HAWK, S. 1228.) Zwei Männer von 23 Jahren, die mindestens 6 Monate nach niedriger Stickstoffdiät gelebt hatten, fasteten 7 Tage unter Aufnahme einer konstanten Wassermenge. Die Ergebnisse der einzelnen Bestst., welche sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen, sind folgende: Die Nahrungsentziehung bewirkte zuerst Ansteigen der Gesamt-N-Ausscheidung, gefolgt von einer Verminderung. Die Harnstoffausscheidung ging der des Gesamt-N parallel, doch verminderte sich der Prozentgehalt des Harnstoffs, bezogen auf Gesamt-N. Die Kreatininausscheidung sank etwas, es wurde Kreatin ausgeschieden. Die täglich abgegebene Menge des Gesamtkreatinins (Kreatin + Kreatinin) blieb während der ganzen Dauer des Hungerns fast konstant. Es trat Acidosis auf, die sich durch gesteigerte  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung, sowie Auftreten von Aceton u. Acetessigsäure im Harn kundgab. Bei beiden Versuchspersonen blieb die Ausscheidung von Gesamtstickstoff, mit Ausnahme des 1. Fasttages, unterhalb des Standes in der vorhergehenden Periode. Vf. führen dies auf die vorherige niedrige Eiweißkost zurück. — Der größeren Wasseraufnahme der einen Versuchsperson entsprach nicht die größere Harnausscheidung. Das Körpergewicht sank um 7,44, bzw. 7,62%.

Die Nahrungsaufnahme nach dem Fasten war in den ersten beiden Tagen von merklicher Zurückhaltung des W. begleitet, vom 2.—6. Tage von Zurückhaltung des N. Vom 4. Tage an stellte sich der normale Stoffwechsel wieder ein, nachdem am 3. Tage besonders viel  $\text{NH}_3$  ausgeschieden war. Nach dem Fasten mußten die Versuchspersonen zur Wiedererlangung ihres Körpergewichtes auf höhere Diät gesetzt werden als vorher. — Die größte Nahrungsaufnahme erfolgte am 2. Tag nach dem Fasten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 568—98. April. Urbana. Univ. of Illinois. Lab. of Physiol. Chem.) PINNER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Tsujimoto, *Über die Zusammensetzung des Reisöles*. Das untersuchte grünlichgelbe Reisöl, ein Handelsprod., gewonnen durch Extraktion von Reiskleie mit PAe., zeigte folgende Konstanten:

D. <sup>15</sup> . . . . .	0,9273	Jodzahl (WIJS) . . . . .	107,6
S.-Z. . . . .	34,75	Refraktionszahl bei 20°. . . . .	1,4742
V.-Z. . . . .	184,87	Unverseifbares . . . . .	4,78%

Die Gesamtfettsäuren zeigten a) mit Unverseifbarem, b) ohne Unverseifbares:

	a	b		a	b
D. <sup>100</sup> . . . . .	0,8528 bei 98°	0,8523	Neutralisationszahl . . . . .	183,7	197,66
F. . . . .	30,5°	32,5°	Jodzahl (WIJS) . . . . .	109,47	107,82

Das Unverseifbare scheint aus Phytosterin zu bestehen. Die Fettsäuren des Reisöles setzen sich nach den Ergebnissen der Unters. der gesättigten sowie ungesättigten Fettsäuren und ihrer Oxydationsprodd. zusammen aus 20% Palmitinsäure, 45% Ölsäure u. 35% Isolinolsäure. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 111 bis 112. Mai.)

ROTH-Cöthen.

A. Desgrez und F. Caius, *Über die Ptomaine der Fisch- und Krebskonserven*. Vf. haben 18 Konserven von Thunfisch, Sardinen und Makrelen in Öl, Häringen und Makrelen in Weißwein, Hummer u. Lachs nach der Methode von STAS-OTTO auf die Ggw. von Ptomainen untersucht. Zum allgemeinen Nachweis der Ptomaine erwies sich das BOUCHARDATsche Reagens, zur Charakterisierung derselben die Rk. mit HNO<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> am geeignetsten. Die Ptomaine der obigen Konserven sind fast sämtlich l. in Ä. und bilden gelbliche, mehr oder weniger ölige Fl. von aromatischem Geruch, mit Ausnahme der Basen aus den Hummer- u. Lachskonserven, welche einen ausgeprägten Wanzengeruch besaßen. Die quantitative Best. erfolgte durch Wägung der Chlorhydrate. — Sämtliche Konserven enthielten im Augenblick, wo sie geöffnet wurden, Ptomaine, deren Menge zwischen 0,20 und 0,60 g pro kg schwankte. Die Herstellungsweise der Konserven ist von Einfluß auf den Ptomaingehalt. Konserven mit ganzen Fischen (mit Gräten und Haut) enthielten mehr Ptomaine (0,47 g), als solche von Thunfisch, Hummer und Lachs (0,30 g pro kg). Homogene Konserven (Thunfisch, Lachs) waren in der Mitte ptomainreicher, als in der Peripherie, vielleicht infolge ungenügender Sterilisation. Bei den mit ganzen Fischen gefüllten Büchsen schwankte der Ptomaingehalt der einzelnen Fische nicht unbedeutend.

Die Ptomaine begannen sich erst 2 Tage nach dem Öffnen der Büchsen merklich zu vermehren. In den offenen Büchsen hinderte das Öl keineswegs die B. der Ptomaine, sondern schien dieselbe vielmehr zu begünstigen. Gase, vornehmlich übelriechende, haben Vf. beim Öffnen der Büchsen nur in vereinzelt, seltenen Fällen bemerkt. Die letztere Beobachtung scheint anzudeuten, daß die Ptomaine bereits vor dem Einfüllen der Konserven in die Büchsen entstanden waren. — Die auf die angegebene Weise isolierten Basen waren relativ wenig giftig und waren, in mäßiger Menge genossen, von günstiger Wrkg. auf Appetit und die Gesamternährung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 893—95. [27/3.])

DÜSTERBEHN.

C. Griebel und E. Bergmann, *Über eine neue Kaffeeverfälschung*. In sogenannten Bruchkaffeemischungen wurden in letzter Zeit bis zu 30% Surrogate (vor-

wiegend Zichorie, Eicheln, Roggen, Rüben, Feigen und Mais) festgestellt; auch billige Sorten ganzen gebrannten Kaffees waren in erheblichem Umfange verfälscht. Nach den Beobachtungen der Vf. kommen als Zusätze zu ganzen Kaffeebohnen hauptsächlich in Frage die Samen der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius* L.) und als neues Fälschungsmittel die Samen einer anderen Leguminose, die als Saatplatterbse oder Kicherling (*Lathyrus sativus* L.) erkannt wurde. Die makroskopische Beschaffenheit und der mikroskopische Bau werden an Hand von Abbildungen beschrieben. Die gerösteten Platterbsen besaßen im Mittel folgende Zus. (%): W. 5,70, Mineralstoffe 2,85, Ätherextrakt 1,70, N-Substanz 26,90, Stärke 44,80, Rohfaser nach KÖNIG 5,63, Wasserextrakt 18,50, darin Zucker (nach der Inversion) 1,10. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 481—84. 15/4. [14/2.] Berlin. Staatl. Anst. z. Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

Eug. Collin, *Der Majoran und seine Verfälschungen*. Vf. gibt eine eingehende Beschreibung des morphologischen und anatomischen Baues der Majoranpflanze, *Origanum Majorana* L. An Stelle des echten Majorans wird auch der sog. Gartemajoran, *Origanum vulgare* L., verkauft, welcher sich äußerlich von dem ersteren deutlich unterscheidet, ihm in anatomischen Bau der Blätter aber sehr ähnlich ist. Die Prüfung auf Verfälschungen erstreckt sich auf eine Kochprobe mit 5%ig. Alkalilauge, wobei die Farbe des Majorans nicht verändert wird, während *Cistus*-arten (*Cistus albidus*) und Blätter von *Cornus sanguinea* grauschwarz bis bräunlichschwarz gefärbt werden. Charakteristisch für den Majoran ist ferner die Verteilung und Anordnung der Poren, sowie die Form der Haare u. Epidermiszellen. (Ann. des Falsifications 4. 127—31. März.) DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

A. Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 76—84. 26/2. 96—102. 12/3. Ecole de Pharmacie Paris.) BLOCH.

Ferdinand Flury, *Neue Arzneimittel*. Jahresbericht über die Neuheiten im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 673—80. 14/4. 729—34. 21/4. [6/3.]) BLOCH.

Lefeld, *Über die Aufbewahrung von Säften, Extrakten und ähnlichen Präparaten*. Vf. schlägt vor, die Säfte etc. in einer Alkoholatmosphäre aufzubewahren, und hat zu diesem Zwecke zwei Flaschenverschlüsse konstruiert, welche an der Hand von Abbildungen beschrieben werden. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Pharmaz. Ztg. 56. 333. 26/4. Berlin.) GRIMME.

E. Choay, *Einwirkung alter Digitalispulver auf Wasserstoffsuperoxyd*. Ein Teil der Blätter war im Vakuum bei gewöhnlicher Temp., ein anderer Teil an der Luft u. ein weiterer im Trockenschrank bei 40° getrocknet worden. Nach 15-monatlicher Aufbewahrung der gepulverten Blätter zers. die im Vakuum getrockneten  $H_2O_2$  etwa 20-mal stärker, als die im Trockenschrank getrockneten, während die an der Luft getrockneten in ihrer Wirksamkeit in der Mitte zwischen beiden standen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 343—45. 1/4.) DÜSTERBEHN.

James Burmann, *Physiologische Wertbestimmung von Digitalispräparaten nach der Methode Focke*. Vf. unterzieht die physiologischen Methoden, besonders die von FOCKE (Arch. der Pharm. 241. 128; C. 1903. I. 1047), zur Best. des Wirkungs-

wertes von pflanzlichen Prodd. und Präparaten aus ihnen einer kritischen Besprechung u. weist darauf hin, daß die erhaltenen Werte gar nicht im Verhältnis stehen zum wirklichen Gehalte an wirksamen Substanzen. Die hauptsächlichsten Fehlerquellen sind folgende: 1. Das Lösungsmittel ist von sehr großem Einfluß, W. ist indifferent, A. erhöht, Glycerin drückt den Wirkungswert. — 2. Die Menge der injizierten Fl. kommt ebenfalls in Betracht. Nach den Verss. des Vf. liegt das Optimum bei 0,5 cem. — 3. Der Einfluß der spezifischen Resistenz des einzelnen Individuums ist unter keinen Umständen zu vernachlässigen. — 4. Frösche verschiedener Gegenden verhalten sich auch verschieden. — Die Unterss. sind an der Hand mehrerer Tabellen und graphischer Bilder erläutert, die im Original einzusehen sind. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die physiologische Best. niemals die chemische Analyse ersetzen kann. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 218—21. 22/4. 231—36. 29/4. 1911. [Nov. 1910].) GRIMME.

J. Haycock, *Strophontussamen: Gehaltsbestimmung auf chemischer Grundlage*. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: Erschöpfen von 20 g gepulvertem Samen im beschriebenen App. zunächst mit PAe., dann mit A. (70%ig.). Alkoh. Lsgg. einengen, Lösen in W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lsg. zur Entfernung etwa noch vorhandenen fetten Öles mit Ä. ausschütteln, dann auf dem w. Bade 1 Stde. erwärmen, wodurch Strophanthin in Strophanthidin und Strophanthiose übergeführt wird. Filtrieren und Strophanthidin mit Chlf. ausschütteln, Chlf. verdampfen, Rückstand aus wenig A. umkrystallisieren und bei 65° trocknen. Gewicht dividiert durch 0,365 = Strophanthin. *Rk. auf Strophanthidin*: Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangefarbene Färbung, die nach 12 Stdn. in Olivgrün übergeht. — Das nach dem Verdampfen des PAe.-Auszuges zurückbleibende fette Öl betrug etwa 25% der angewandten Samen. F. 31,7°, VZ. 46,53, Jodzahl 65,055. (Pharmaceutical Journ. [4] 32. 553—54. 29/4.) GRIMME.

### Agrikulturchemie.

E. B. Hart und W. H. Peterson, *Die Erfordernis an Schwefel für die Ernte auf der Farm und deren Beziehung zum Schwefelgehalt im Boden und in der Luft*. Die Vff. haben den Schwefelgehalt und Schwefeltrioxydgehalt einer Anzahl der gewöhnlichen Prodd. der Farm bestimmt (vgl. nachstehende Tabelle) und die Menge in Übereinstimmung mit anderen Untersuchern viel höher gefunden, als sich nach den Aschenbestst. von WOLFF (WOLFFS Aschenanalysen) ergibt. Der durch die Ernte entfernte Betrag an SO<sub>3</sub> ist beträchtlich, bei einer Durchschnittsernte von Getreidekorn und -stroh etwa  $\frac{2}{3}$  des entfernten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei Gras von gemischten Wiesen fast soviel wie P, bei Leguminosenheu etwa so viel, bei Alfalfa sogar mehr als P. Cruciferen, wie Kraut und Rüben, sind starke Schwefelverbraucher, sie entfernen 2—3-mal soviel SO<sub>3</sub> als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ein Acre Kraut verbraucht durchschnittlich etwa 100 Pfund SO<sub>3</sub>. — Normale Böden sind relativ arm an SO<sub>3</sub>, die untersuchten enthielten 0,033—0,140%, die meisten weniger als 0,10%. Ein Acre enthält etwa 1000—3000 Pfund SO<sub>3</sub>, ungefähr ebensoviel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der S wurde mittels Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt; Bestst. durch Extraktion mit HCl oder mit HNO<sub>3</sub> u. Br geben nicht den Gesamtschwefel des Bodens an. — Böden, welche 50—60 Jahre ungedüngt oder nur wenig gepflegt blieben, hatten im Vergleich zu jungfräulichem Boden durch die Ernte durchschnittlich 40% des ursprünglichen SO<sub>3</sub> verloren; dagegen war bei regelmäßiger und ausgiebiger Düngung der S-Gehalt erhalten geblieben oder sogar gestiegen. — Die Menge des durch Regen in Madison (Wis.) in 5 Monaten (Juni bis Oktober 1910) zugebrachten SO<sub>3</sub> betrug 11,7 Pfund per Acre, der Betrag für das ganze Jahr ist auf etwa 15—20 Pfund zu schätzen. — Der

Verlust an  $\text{SO}_2$  durch Drainage, berechnet aus der Analyse der Drainagewässer, würde sich bei einer Drainage von 10 Zoll jährlich zu etwa 50 Pfund per Acre

Futterstoff, lufttrocken	% S	% $\text{SO}_2$	Futterstoff, lufttrocken	% S	% $\text{SO}_2$
<i>Alfalfa Heu</i> . . . . .	0,287	0,717	<i>Rapsköpfe</i> . . . . .	0,988	2,470
<i>Alfalfa Samen</i> . . . . .	0,292	0,730	<i>Rübensamenmehl</i> . . . . .	0,456	1,140
<i>Gerste</i> . . . . .	0,153	0,382	<i>Reis</i> . . . . .	0,126	0,315
<i>Gerstenstroh</i> . . . . .	0,147	0,367	<i>Reiskleie</i> . . . . .	0,181	0,452
<i>Bohnen</i> . . . . .	0,232	0,580	<i>Rutabagas</i> . . . . .	0,817	2,041
<i>Buchweizen</i> . . . . .	0,136	0,341		u. 0,632	u. 1,579
<i>Kraut</i> . . . . .	0,819	2,047	<i>Roggen</i> . . . . .	0,123	0,309
<i>Rotklee</i> . . . . .	0,164	0,410	<i>Roggenstroh</i> . . . . .	0,049	0,123
<i>Maismehl</i> . . . . .	0,170	0,425	<i>Sojabohne</i> . . . . .	0,341	0,852
	u. 0,139	u. 0,347	<i>Zuckerrüben</i> . . . . .	0,128	0,320
<i>Baumwollsamemehl</i> . . . . .	0,487	1,217		bis 0,069	bis 0,172
<i>Weizenmehl</i> . . . . .	0,180	0,450	<i>Zuckerrübenköpfe</i> . . . . .	0,433	1,082
<i>Grahammehl</i> . . . . .	0,183	0,457	<i>Timotheusgras</i> . . . . .	0,190	0,475
<i>Kleber</i> . . . . .	0,560	1,399	<i>Runkelrüben</i> . . . . .	0,740	1,849
<i>Gemischtes Heu</i> . . . . .	0,160	0,400	<i>Runkelrübenköpfe</i> . . . . .	0,900	2,249
<i>Leinsamenmehl</i> . . . . .	0,404	1,010	<i>Weizen</i> . . . . .	0,176	0,440
<i>Hafer</i> . . . . .	0,189	0,472	<i>Weizenkleie</i> . . . . .	0,224	0,559
<i>Hafermehl</i> . . . . .	0,228	0,570	<i>Weizenkleber</i> . . . . .	0,860	2,149
<i>Haferstroh</i> . . . . .	0,195	0,487	<i>Weizenstroh</i> . . . . .	0,160	0,399
<i>Zwiebel</i> . . . . .	0,568	1,419		u. 0,119	u. 0,297
<i>Kartoffel</i> . . . . .	0,137	0,343			

ergeben. Selbst bei viel geringerem Verlust durch Drainage würde die atmosphärisch niedergeschlagene Menge  $\text{SO}_2$  keinen vollen Ersatz für die durch Ernte und Drainage fortgeführten Mengen bieten. Daher ist zur permanenten und gesteigerten Produktion von Farmprodd. eine bestimmte Menge Schwefel in Form von Mist, Superphosphat, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat oder Gips von Zeit zu Zeit zuzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 549—64. April. [2/1.] Dep. Agric. Chem. Univ. Madison, Wisconsin.)

BLOCH.

L. T. Bowser, *Über die Fällung des Schwefels aus verdünnten Kalk-Schwefel-lösungen*. Wurde zu einer Kalk-Schwefellsg., als deren wirksames Prinzip nun allgemein die beiden Verb.  $\text{CaS}_4$  u.  $\text{CaS}_2$  angenommen werden, viel W. zugesetzt, so fiel ein Nd. von freiem Schwefel aus. Beim Kochen der Lsg. mit dem gefällten Schwefel löste sich nur etwa die Hälfte desselben wieder, schied sich aber beim Abkühlen wieder aus. Bei zweimaligem Kochen ging fast nichts mehr in Lsg., so daß der Wert einer Lsg. mit solchem gefällten Schwefel für Bespritzzwecke sehr stark herabgesetzt ist. Verss. zeigten, daß das Ausfällen bei verhältnismäßig kleinen Mengen W. langsam, bei großem Wasserzusatz sofort erfolgt. Wird die Lsg. innerhalb zweier Stunden nach der Verdünnung ausgespritzt, so können etwa 125 Gallonen W. auf 1 Gallone Lsg. von D. 1,30 zugesetzt werden; soll die Lsg. aber mehrere Stunden stehen, so dürfen nicht mehr als 60—70 Gallonen zugesetzt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 111—12. Februar. Lynn, Mass.)

BLOCH.

Chas. S. Robinson, *Die Isolierung zweier Verbindungen aus Torfböden*. Vf. gewann aus 2 verschiedenen Torfböden durch Auskochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ausfällen der S. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Fällen der Verunreinigungen durch Phosphorwolframsäure ein Gemisch von *Leucin* und *Isoleucin*, die getrennt und nach Zus., Drehung und

Eigenschaften der Cu-Salze sicher charakterisiert wurden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 564—68. April. East Lansing. Michigan Exper. Station. Chem. Lab.)

PINNER.

**Frank K. Cameron**, *Die theoretische Grundlage für den Gebrauch käuflicher Düngemittel*. Vf. führt aus, daß der Ernteertrag eines Bodens eine Funktion einer ganzen Anzahl natürlicher und künstlicher Faktoren ist, u. daß diese voneinander abhängig sind. Eine einfache Formel für die *Wrkg. der Düngemittel* läßt sich nicht aufstellen. — Bei intensiver Kultur sind Düngemittel bei jeder Art von Boden wirksam und wirken am besten bei den von Natur besseren Böden. — Außer den bekannten Nährsalzen für Pflanzen können vielleicht noch andere Substanzen, z. B. Kochsalz, als Düngemittel Verwendung finden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 188—91. März.)

PINNER.

**C. S. Fuchs**, *Über Abfälle der Erdnußverarbeitung*. Es werden die Ergebnisse einiger Unterss. von Erdnußschalen, -häutchen (Samenhaut) u. -kleie gegeben und die Bewertung dieser Prodd. als Futtermittel erörtert. (Chem.-Ztg. 35. 358 bis 359. 4/4.)

RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Friedrich Katzer**, *Poechit — ein Manganerz von Vares in Bosnien*. Dieses neue Manganerz bildet butzenartige Trümer oder konkordante Einlagerungen im Roteisenstein, ist häufig von Halbjaspis oder Hornstein durchsetzt und erscheint infolge geringer Farb- und Glanzunterschiede dünn-schichtig. Rot- bis kastanienbraun, matt bis ziemlich lebhaft fettglänzend, im Strich rot- bis erdbraun, undurchsichtig, nur im sehr dünnen Schliff durchscheinend, flachmuscheliger Bruch, Härte 3,5—4, D. 3,7, wenig spröde, aber doch nicht mild, an der Zunge auffallend haftend, reichlich W. aufnehmend, dabei aber nicht erweichend. Die chemische Zus. nach Abzug der offenbaren Verunreinigungen ist unten angegeben, nach derselben besitzt das Eisenmanganhydrosilicat die Zus.  $H_{16}Fe_3Mn_2Si_5O_{20}$ . Man darf vielleicht annehmen, daß dem Hydrosilicat eine konstante Menge Eisenhydroxyd beigemischt ist. Der Poechit reagiert alkalisch, schmilzt vor dem Lötrohr nur in dünnsten Splittern schwer zu schwarzem Glas, gibt erhitzt reichlich W. ab, wird von  $HNO_3$  wenig, von  $H_2SO_4$  zum Teil, von  $HCl$  unter  $SiO_2$ -Abscheidung allmählich augenscheinlich völlig zersetzt. Das Mineral besitzt Ähnlichkeit mit ZIRKELS Neotokitreihe oder ist nach DANA in einer Anhangsgruppe der Hydrosilicate unterzubringen. Hervorgegangen ist der Poechit aus Einschlüssen im Kalkstein, welch letzterer sich durch von aufquellenden Thermalgg. bewirkte Metasomatose in Roteisenstein umgewandelt hat.

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Mn_2O_3$	$H_2O$
16,0	3,9	51,9	15,5	12,7

(Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 229—32. 29/4.)

ETZOLD.

**V. Dürrfeld**, *Über Weißnickelkies von Riechelsdorf*. Vf. bestimmte das Achsenverhältnis zu 0,6798:1:1,162 24, womit sich der Weißnickelkies ziemlich gut der Markasitarsenikiesgruppe einreihet. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 199—200. 25/4. Straßburg i/E.)

ETZOLD.

**S. Kreutz**, *Untersuchung der optischen Eigenschaften von Mineralien der Amphibolgruppe und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung*. Die genaue

Unters. der einzelnen Varietäten ergab für die verschiedenen Amphibolgruppen folgende Regelmäßigkeiten: Die hohen Brechungsindizes u. starke Doppelbrechung des Grünerits sind offenbar dem Eisenoxydulsilicat zuzuschreiben. — Tremolit-aktinolithreihe. Alle drei Brechungsindizes werden mit steigendem Eisenoxydulgehalt größer, bei den dunkelgefärbten nimmt  $\gamma$  weniger schnell zu als  $\alpha$ , was eine Verkleinerung der Doppelbrechung bewirkt. Die Dispersion der Brechungsindizes  $\beta$  nimmt zum violetten Ende des sichtbaren Spektrums rasch zu, am stärksten bei eisenreicheren. Dispersion der Doppelbrechung  $\nu > \rho$ , ziemlich klein. Die Auslöschung nimmt mit dem Fe-Gehalt langsam zu, die D. desgleichen. Der Spaltwinkel ( $m : m = 55^\circ 46'$  Tremolit,  $55^\circ 30'$  Aktinolith), ist für Fe-haltige Glieder etwas kleiner. Habitus der Krystalle: langgestreckte Säulen. — Tremolitpargasitreihe. Die optischen Eigenschaften sprechen dafür, daß die tonerdereichen Tremolite die Tonerde tatsächlich als Pargasit enthalten. Dafür spricht auch der F-Gehalt. Zur leichteren Orientierung über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften solcher Hornblenden von der chemischen Zus. berechnet Vf. aus den Analysen bloß das Tremolitsilicat und die Verb.  $\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ , die übrigen Bestandteile werden als Rest zusammengefaßt, weil keines der bekannten „Amphibolsilicate“ den  $\text{H}_2\text{O}$ - und F-Gehalt dieser Minerale berücksichtigt. Je mehr von der Pargasitsubstanz beigemischt ist, desto größer die Auslöschungsschiefe ( $c : c$  wächst von  $15,5-27,5^\circ$ ), dagegen wird die Doppelbrechung kleiner. D. steigt mit dem Gehalt an Pargasitsubstanz. Die Tracht der Pargasitkrystalle ist von der des Tremolits verschieden, die Krystalle sind in der Richtung der a-Achse langgestreckt. — In der Glaukophanreihe sinkt mit steigendem Al-Gehalt die Auslöschungsschiefe und der Achsenwinkel um a. — In der Reihe Pargasit-gemeine Hornblende nehmen die Brechungsindizes mit dem Fe-Gehalt zu, die Doppelbrechung aber nimmt ab. — Basaltische Hornblende unterscheidet sich von den meisten „gemeinen Hornblenden“ durch die starke Doppelbrechung und die Dispersion  $(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_e$ , ferner durch die Dispersion des Achsenwinkels  $\nu > \rho$  u. durch die kleine Auslöschungsschiefe. — Aus der Erscheinung, daß die gleichen Bestandteile ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in verschiedenen Reihen einen verschiedenen Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Krystalle ausüben, läßt sich schließen, daß diese Bestandteile nicht als einfache Silicate, sondern als kompliziertere Verb. an der Konstitution des Amphibols teilnehmen. Eine Anzahl der von WÜLFING an der Diopsidhedenbergitreihe gefundenen Regeln kehrt ganz analog in der Tremolit-aktinolithreihe wieder. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 117. 887—972; Ztschr. f. Kristallogr. 49. 210—21. 25/4. Krakau. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

Leo Loeb, *Der Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme des Wassers bei der Calorimetrie von Brennstoffen*. Vf. bespricht die Fehler, die durch die Änderung der spezifischen Wärme des W. mit der Temp. hervorgerufen werden, und stellt eine Tabelle zur Korrektur dieses Fehlers auf. Arbeitet man zwischen  $15$  u.  $18^\circ$ , so ist die Korrektur zu vernachlässigen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 175 bis 177. März 1911. [22/11. 1910.] Troy, N.-Y.) PINNER.

T. Slater Price und A. W. T. Hyde, *Anwendung des Scheidetrichters bei der Schnellelektroanalyse bei Verwendung feststehender Elektroden*. Die Vf. haben frühere Verss. von PRICE u. HUMPHREY (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 117; C. 1909. I. 1042 und 29. 307; C. 1910. I. 1748) und anderer Vf. wie BLASDALE u. CRUESS (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1264; C. 1910. II. 1948) wiederholt und dahin ab-

geändert, daß ein Scheidetrichter mit einem Zweiweghahn zur Verwendung kommt, durch die eine Öffnung wird die Fl. abgelassen u. durch die andere Luft geblasen zur Entfernung der im Hals befindlichen Lsg. Der benutzte Scheidetrichter hat ca. 100 ccm Inhalt (10 cm Höhe und  $4\frac{1}{2}$  cm Durchmesser). Das Volumen der zu elektrolysierenden Lsg. beträgt 70—75 ccm. Während der Elektrolyse wird die Öffnung des Scheidetrichters mit einem Uhrglas bedeckt. Gegen Ende der Elektrolyse wird das Uhrglas und die Wände des Scheidetrichters mit W. abgespült, u. noch kurze Zeit der Strom durchgeleitet. Die Fl. läßt man dann ab u. wäscht die Kathode mittels eines rotierenden Wasserstrahles, das Auswaschen wird bis zum Sinken des Stromes auf Null fortgesetzt. Bei den Kupferbestst. sind drei verschiedene Kathoden benutzt. Vf. haben eine zylindrische Kathode aus Drahtgaze von 45 mm Länge und 32 mm Durchmesser mit 4 Maschen pro qmm benutzt (Gewicht ca.  $15\frac{1}{2}$  g). Als Anode kommt ein Zylinder aus der gleichen Drahtgaze von 44 mm Länge und 22 mm Durchmesser zur Verwendung. Zur Kontrolle sind Verss. mit einer rotierenden Kathode angestellt. Für die *Kupferbestst.* sind Kupfersulfatlsg., die ca. 0,5 g Cu enthalten, benutzt worden, 2 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  u. zweckmäßig noch 1 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden der Lsg. zugesetzt. Die Endtemp. beträgt 60—70°. Die aus einer sehr großen Zahl von Elektrolysen erhaltenen Resultate sind sehr genau. Für die *Nickelbestst.* benutzt man Nickelammoniumsulfatlsg., die 0,2981 g Ni enthalten, 1,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 12 ccm konz.  $\text{NH}_3$  (D. 0,880) sind bei der Elektroanalyse gegenwärtig. Die erhaltenen Resultate sind sehr genau. Für die *Zinkbestst.* sind Zinksulfatlsg., die 0,2273 g Zn enthalten, benutzt. Es wird bei Ggw. von  $\text{Na}(\text{OH})$  und einem geringen Überschuß von KCN gearbeitet (vgl. STODDARD, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 385; C. 1909. I. 1436). Eine versilberte Kathode ist zur Verwendung gekommen. Bei einer zweiten Versuchsreihe sind 2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 g  $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3$  und  $\frac{1}{2}$  ccm Eg. benutzt und bei diesem Verf. die besten Resultate erhalten. Verss., bei denen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NH}_3$  oder 10%  $\text{Na}(\text{OH})$  als Elektrolyte benutzt sind, haben ungenaue Resultate ergeben. Die Vf. sind der Meinung, daß die rotierenden Elektroden bei der jetzigen Praxis vorzuziehen sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 391—96. 15/4.)

STEINHORST.

Hermann Emde, *Halogenbestimmung in der pharmazeutischen Praxis.* Vf. hat das Verf. von BAUBIGNY und CHAVANNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1197; C. 1903. II. 69. 742; 1904. I. 609. 1294) auf zahlreiche organische Halogenpräparate angewandt u. eine durch die schnelle Ausführbarkeit bedingte Überlegenheit bei großer Exaktheit gegenüber den alten und zeitraubenden Bestst. nach LIEBIG u. CARIUS konstatiert. Betreffs des reichhaltigen Analysenmaterials, ausgeführt von MÜGGE, muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 26. 309—10. 22/4. 316—17. 26/4. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule; Chem.-Ztg. 35. 450—52. 27/4.)

GRIMME.

Gunnar Starck, *Eine neue Methode zur quantitativen Fluorbestimmung.* Vf. benutzt hierfür die durch Füllen von Natriumfluorid mit überschüssiger Bleichlidlsg. entstehende Verbindung  $\text{PbFCl}$  (vgl. FONZES-DIACON, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 346; C. 97. I. 796); dieselbe zeigt folgende Löslichkeiten: 100 g W. lösen bei 0° 0,0211, bei 18° 0,0325, bei 25° 0,0370, bei 100° 0,1081 g; durch kleine Mengen von  $\text{HCl}$  oder Essigsäure wird die Löslichkeit noch mehr erhöht; in Bleichlidlsg., selbst ganz verd., ist die Substanz dagegen praktisch unl. Zur Ausführung verfährt man deshalb folgendermaßen: Die neutrale Lsg. des Fluorids wird in der Kälte mit einem großen Überschuß von bei Zimmertemp. gesättigter Bleichlidlsg. versetzt (für 50 ccm, ca. 0,1 g  $\text{NaF}$  enthaltend, werden ca. 200 ccm Bleichlidlsg. verwendet), nach einigem Stehen abfiltriert, der filtrierte Nd. mit Bleichlidlsg.



und erst zuletzt mit W. ausgewaschen und bei 140—150° 2 Stdn. getrocknet. Da der Nd. 14-mal schwerer als die gesuchte Fluormenge ist, so darf letztere nicht sehr groß (höchstens 7 cg) genommen werden. Anstatt den Nd. als solchen zu wägen, kann man ihn auflösen und das darin enthaltene Cl gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmen. Endlich kann man mit einer bekannten Bleichloridmenge fällen, zum bestimmten Volumen verdünnen und nicht ausgefälltes Chlor in einem aliquoten Teil der Lsg. bestimmen; wenn die Fehlerquellen hierbei auch ziemlich groß sind, könnte doch diese Art der Ausführung in Fällen von Bedeutung sein, wo neben F Anionen anwesend sind, die auch Blei ausfällen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 173—77. 10/4. 1911. [1/12. 1910.] Stockholm. Analyt. Lab. d. Hochschule.)

BUSCH.

J. M. McCandless und F. C. Atkinson, *Eine bakteriologische Methode zur Bestimmung des nutzbaren organischen Stickstoffs*. Unabhängig von LIPMAN (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 146; C. 1910. II. 1402) haben Vf. eine etwas abweichende Methode ausgearbeitet. Man bestimmt zunächst den Gesamt-N, ferner die Menge N, die durch kochendes W. gel. wird, und durch Dest. mit MgO die Menge des freien oder als Salz vorhandenen  $\text{NH}_3$ . Dann impft man mit Bodenproben und läßt bei 38—40° stehen. Wird hierbei die Luft durch eine Ölschicht abgeschlossen, so entsteht keinerlei Nitrit oder Nitrat. In einem Falle wurde in 88 Stdn. fast der gesamte l., organisch gebundene N in  $\text{NH}_3$  übergeführt, in einem anderen Falle in 210 Stdn. 63%. — Bei der Behandlung der in h. W. unl. Rückstände mit einer mit Erde geimpften und filtrierten Nährlsg. wurden in 26 Tagen 70—82% des unl. N in Lsg. gebracht. Hierbei findet zuerst ein Prozeß der Lsg. des organischen N statt, dann dessen Verwandlung in  $\text{NH}_3$ . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 174—75. März.)

PINNER.

L. T. Bowser, *Die titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen Phosphor*. Die zur Best. kleiner Mengen Phosphor vorgeschlagenen colorimetrischen Methoden leiden unter dem Umstande, daß  $\text{SiO}_2$  eine ähnliche Färbung hervorruft wie  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Über die *titrimetrische Best. kleiner Mengen Phosphor* sind nur von VEITCH (U. S. Bur. Chem. Bull. 90. 188) kurze Mitteilungen gemacht worden. VEITCH verwandte für die Titration des Phosphomolybdatniederschlags ca.  $\frac{1}{6}$ -n. KOH-Lsg., von der 1 ccm 0,0005 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsprach. Da VEITCH zu wenig Verss. ausgeführt hat, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu zeigen, und es wahrscheinlich erschien, daß bei Verwendung einer verdünnteren KOH-Lsg. genauere Resultate erhalten werden würden, hat Vf. die Methode unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen geprüft. Nach den Ergebnissen dieser Verss. werden die besten Resultate bei Einhaltung der folgenden Bedingungen erhalten. Das Volumen der zur Fällung bereiten Lsg. soll nicht weniger als 20 ccm betragen. Für weniger als 0,8 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist 1 ccm Molybdatlg., für mehr sind 1,5 ccm u. 0,5 g Ammoniumnitrat zu verwenden. Die Fällung muß bei 55° vorgenommen werden. Bei dieser Temp. läßt man das Gemisch 1 Stde. lang, dann 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, filtriert und wäscht aus. Die Konzentration der zur Titration benutzten KOH-Lsg. soll nicht stärker als 0,02-n. sein. (Amer. Chem. Journ. 45. 230—37. März. Lynn, Mass.)

ALEXANDER.

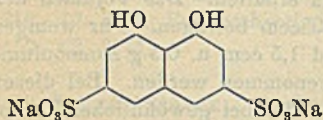
Gunner Jörgensen, *Die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat*. Der Einwand von BUBE (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 525; C. 1910. II. 785) gegen die Methode des Vfs. (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 45. 273; C. 1906. II. 359), daß mit dem Magnesiumammoniumphosphat die Ergebnisse beeinträchtigende Mengen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausfallen könnten, ist nicht stichhaltig. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 337—43. 3/4. 1911. [Okt. 1910.] Kopenhagen. Lab. STEIN.)

ALEFELD.

E. B. Holland, *Die Bestimmung von Arsen in Insektenvertilgungsmitteln*. Die vorhandenen gravimetrischen und ein erheblicher Teil der volumetrischen Methoden zur Best. von As ist für rasche und genaue Analysen unbrauchbar. Zur Wertbest. von Insektenmitteln nach dem As-Gehalt benutzte Vf. mit gutem Erfolge die MOHRsche Methode der Titration von  $As_2O_3$  mittels J in  $NaHCO_3$ -Lsg. In neuerer Zeit wurde die Methode von AVERY-HAYWOOD (vgl. AVERY, BEANS, Amer. Chem. Journ. 23. 485; C. 1901. II. 659; AVERY, Amer. Chem. Journ. 25. 1096; C. 1903. II. 1473; HAYWOOD, Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 963; C. 1903. II. 1256) mit einigen Modifikationen nach folgender Vorschrift verwendet: 2 g der fein gepulverten Probe werden mit 50 ccm Na-Acetatlg. (1 : 2) in einem 500 ccm-Meßkolben 5 Minuten gekocht. Man kühlt ab, gibt 60 ccm HCl (1 : 3) zu und schüttelt bis zur Lsg. der arsenigen S., füllt auf und filtriert. 25 oder 50 ccm des Filtrats neutralisiert man mit festem  $NaHCO_3$ , gibt 25 ccm Seignettesalzlsg. (1 : 10) zu (nur bei Ggw. von Cu), um das Cu in Lsg. zu bringen, ferner noch ca. 3 g  $NaHCO_3$ , 2 ccm Stärkekleister und titriert mit J bis zur bleibenden Bläuung. Im letzten Teil der Rk. muß man kräftig schütteln. Der Rückstand im Meßkolben wird filtriert, gewaschen, verascht und als unl. Substanz gewogen.

Die Verwendung von *Bleiarсениат* als Insektenmittel erfordert eine Methode zur Best. von Arseniat. Vf. empfiehlt die Methode von GOOCH und BROWNING (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 40. 66), modifiziert durch HAYWOOD (Proc. Assoc. Off. Agr. Chem. 23. 165) in folgender Form: In einem Meßkolben von 500 ccm kocht man 2 g der Substanz mit 60 ccm  $HNO_3$  (1 : 3), kühlt ab, füllt auf und filtriert. Dann pipettiert man 50 oder 100 ccm des Filtrats in ein Becherglas, gibt 10 ccm  $H_2SO_4$  (2 : 1) zu und verdampft in einem Luftbad von 150—200°, dann auf einer Asbestplatte bis zum Auftreten weißer Dämpfe, verd. nach dem Abkühlen mit wenig W., saugt in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben, wäscht mit ca. 100 ccm W. nach und kocht das Filtrat zur Reduktion der  $H_2AsO_4$  mit 10 ccm n. KJ-Lsg., bis alles J ausgetrieben ist. Man verd., kühlt, neutralisiert mit NaOH, säuert mit  $H_2SO_4$  schwach an und gibt Stärke zu. Etwa noch vorhandene Spuren J werden mit Thiosulfat genau entfernt, dann gibt man  $NaHCO_3$  hinzu und titriert wie oben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 168—71. März. Massachusetts Agricult. Exper. Station. Department of Plant and Animal Chem.) PINNER.

Paul Koenig, *Über ein organisches Chromreagens*. Das sauer reagierende Dinatriumsalz der 1,8-Dioxynaphthalin-2,6-disulfosäure (Formel nebenstehend; Nadeln oder Blättchen mit  $2H_2O$ , zll. in W. mit hellgelber Farbe) gibt in wss. Lsg. mit Chromsäure, Chromaten u. Dichromaten starke, haltbare, hell kirschrote bis dunkel rotviolette, dann u. wann auch braune Färbungen und eignet sich dadurch für *Nachweis und Best. von Chrom*. Sehr stark verd., s. Ferrisalzlsgg. werden durch das Reagens grasgrün gefärbt; die Färbung wird durch Phosphorsäure sofort aufgehoben, nicht aber die Kirschrotfärbung der Chromate. Neutrale Uran- u. Wolframsalzlsgg. geben mit dem Reagens rote, durch Phosphorsäure verschwindende Färbungen. Die auf Cr zu prüfende Lsg. kann schwach salz-, schwefel- oder salpetersauer sein, nicht aber alkal., da das Reagens durch Alkalien rosa gefärbt wird; unter allen Umständen fügt man einige ccm Phosphorsäure zu. Bei Ggw. von Chrom- oder Chromsalzen müssen diese zuerst oxidiert werden.



Als äußerste Grenze der Empfindlichkeit wurden ca. 0,0000008 g Cr in 10 ccm gefunden; von 0,0000016 g Cr ab lassen sich die Chromwerte durch Vergleich colorimetrisch bestimmen. — Zur Ausführung von Pflanzenanalysen verascht man

5 g Pflanzentrockensubstanz, löst die Asche in 50 ccm W. und Phosphorsäure, pipettiert nach dem Absetzen je 10 ccm ab u. versetzt mit je 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\cdot \frac{1}{100}$ -n. Reagenslg. Nach einiger Zeit vergleicht man und prüft am folgenden Tag nach. (Chem.-Ztg. 35. 277—78. 14/3. Rostock, Lab. d. Landw. Versuchsstation, u. Bonn, Chem. Inst. d. Landw. Akademie.) HÖHN.

M. Dittrich, *Über ein Hilfsmittel bei der Titration des Eisenoxyduls in Silicaten nach Pebal-Dölter*. Bei der Titration des Fe in Silicaten nach PEBAL-DÖLTER kommt es häufig vor, daß nach dem Aufschluß mit Fluß- und Schwefelsäure Teile des Silicatpulvers unaufgeschlossen am Tiegelboden festkleben; besonders zeigen sich derartige Störungen bei stark basischem,  $\text{SiO}_2$ -armen und MgO-reichen Mineralien und Gesteinen. Vf. erzielt nun durch Vermischen des Mineralpulvers mit nicht allzu fein gepulvertem Quarz einen glatten Aufschluß. Gleichzeitig bleibt bei diesem Verf. der Platintiegel blank, während er sonst weißliche, festhaftende Ansätze aufwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 990—91. 6/5. [3/4.] Heidelberg. Privat-Lab. des Vfs.) JOST.

F. A. Gooch und I. P. Feiser, *Die Bestimmung von Silber durch elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Oxalatlösung*. Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daß Silber aus einer ammoniakal. Lsg. des Oxalats in Ggw. von Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid rein sind in einer für die Best. geeigneten Form niedergeschlagen werden kann. Die Ndd. wurden auf rotierender Platinkathode hergestellt unter Anwendung des gewöhnlichen Tiegels (vgl. GOOCH, MEDWAY, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 15. 320; C. 1903. I. 1372), der doppelten Gaze-scheibe (vgl. HILDEBRAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 450; C. 1907. II. 8) oder eines mit der Spitze nach unten gerichteten Gazekonus auf der rotierenden Achse; die beste Form des App. scheint letztere zu sein; der Gazekegel wird so zu dem als Anode dienenden Platinring angeordnet, daß am Achsenende, wo die Zentrifugalwrkg. der Rotation am geringsten ist, nicht größere Mengen des Metalles niedergeschlagen werden. Verss. mit feststehenden Gazeelektroden waren nicht erfolgreich; ebensowenig mit einer Schalenkathode und bewegter Anode. Die Lsg. des Silberoxalats (in einem kleinen Überschuß von Ammoniak) wird auf 100 ccm verd. und mit einem Strom von 0,25—1,5 Amp. und 4—7 Volt elektrolysiert; die Kathode mit dem niedergeschlagenen Silber wird über niedriger Flamme getrocknet und danach bis zu beginnender Rotglut erhitzt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 109—11. Febr.; Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 294—96. 10/4. [10/2.] New Haven, U.S.A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

John M. Wilkie, *Das Jodieren von Phenolen und die Verwendung zur volumetrischen Bestimmung*. (Teil I: Phenol, Salicylsäure,  $\beta$ -Naphthol.) Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Bestimmungsmethoden von Phenol, Salicylsäure und  $\beta$ -Naphthol. Die Methode von MESSINGER und VORTMANN (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 1070; C. 90. II. 678) hat Vf. dahin geändert, daß er das Jodieren von Phenol bei Zimmertemp. vornimmt. Er gibt folgende Arbeitsvorschrift: Zu einer verd. Lsg. von Phenol werden die gleichen Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. gegeben, nach einem Stehen von 5 Minuten wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Natriumthiosulfat und Stärke zurücktitriert. Bei der Best. von Salicylsäure benutzt man Natriumsalicylat und arbeitet genau nach obiger Vorschrift. Gute Resultate sind auch bei dem Phenylester, sowie dem Methylester der Salicylsäure und anderen Derivaten erhalten worden.

Zur Herst. von 2,4,6-Trijodphenol löst man 1 g Phenol in  $\frac{1}{2}$  l W. und versetzt mit 1 l  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und 14,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\frac{1}{2}$  l W. Nach 5 Minuten wird an-

gesäuert (mit  $H_2SO_4$ ). Durch Ausäthern erhält man das Trijodphenol vom F. 155°. Die PRINGSHEIMSche Jodbest. ergab die B. des Jodprod. Bei dem Jodieren ist demnach entgegen früheren Veröffentlichungen kein Tetrajoddiphenylenchinon entstanden. — Zur Best. des  $\beta$ -Naphthols löst man dasselbe (1,44 g) in 10 ccm n. Sodalsg. und gibt zu einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. derselben, die vorher mit  $H_2SO_4$  fast ganz neutralisiert ist,  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und verfärbt, nachdem man das Gemisch  $\frac{1}{4}$  Stde. bei 55—65° gehalten hat, wie oben. Man erhält auf diesem Wege quantitativ das 1,2-Jodoxynaphthalin vom F. 94°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 398 bis 402. 15/4.)

STEINHORST.

John M. Wilkie, *Ein empfindliches Reagens zum Nachweis von Phenol und Salicylsäure*. Infolge der völligen Unlöslichkeit des Trijodphenols lassen sich, wie Vf. an einer großen Reihe von Verss. gefunden hat, Phenol und Salicylsäure in wss. Lsgg. bis zu Verdünnungen von 1 : 1250000, bzw. 1 : 870000 quantitativ nachweisen. Die wss. Lsgg. von Phenol, bzw. Salicylsäure in Form des Natriumsalzes läßt man 5 Minuten mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. stehen und säuert dann mit 5 ccm 3-n.  $H_2SO_4$  an. Die Verss. des Vfs., die colorimetrische Methode von SKIRROW (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 58; C. 1908. I. 1092) zur gleichen Genauigkeit auszubauen, sind fehlgeschlagen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 402—4. 15/4.)

STEINHORST.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. I. Zur Mikrochemie des Betulacamphers*. Einige kleine, feine Lamellen der Birkenrinde wurden sublimiert (Versuchsanordnung siehe Original) und das krystallinische Sublimat untersucht. Lange u. feine Prismen oder Nadeln zu Sternen, Drusen oder strauchartigen Gebilden vereinigt, ll. in Anilin, wl. in wss. Chloralhydratlsg., Eg. und k. Bzl., unl. in W., A., PAe.,  $CS_2$ , Chlf. und Ä. (Die Angaben beziehen sich auf Verss. unter dem Deckglase.) Durch konz.  $H_2SO_4$  tritt unter Gelbfärbung Vakuolenbildung ein. Siehe Bild! Nach den Verss. des Vfs. gelingt es, durch Mikrosublimation den Campher quantitativ zu bestimmen. In einer Tabelle sind die Prozentzahlen für eine Reihe verschiedener Lamellen zusammengestellt. (Apoth.-Ztg. 26. 344—45. 3/5. Bern.)

GRIMME.

A. C. Chauvin, *Anwendung von alkoholischer neutraler Bleiacetatlösung (Alkohol 95%ig) zur Bestimmung von Gummi in Fruchtsäften*. Vf. hat wie folgt gearbeitet: Einträufeln von 25 ccm Bleiacetatlsg. (in 95%ig. A., k. gesättigt) in 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. unter beständigem Umschwenken, Filtrieren durch ein gewogenes Doppelfilter, Nd. auswaschen mit 95%ig. A., dann mit einer Mischung aus 90 ccm absol. A. und 10 ccm Eg., zum Schlusse mit A. und Ä. u. an der Luft trocknen lassen. Filter und Nd. veraschen, Asche mit  $H_2SO_4$  zur Trockne dampfen und  $PbSO_4$  wägen. Differenz zwischen Nd. und  $PbSO_4$  = Gummi. Die Methode ist an mehreren Beispielen erläutert. Die Übereinstimmung ist genügend gut. (Moniteur scient. [5] 1. I. 317—18. Mai.)

GRIMME.

Gustav Friedl, *Über die colorimetrische Bestimmung des schädlichen Stickstoffs in der Zuckerrübe*. Vf. hat seine früheren Verss. (vgl. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 39. 240; C. 1910. II. 112) mit Hilfe eines STAMMERSchen Colorimeters wiederholt. An Stelle der Vergleichslsgg., die nicht haltbar genug herzustellen waren, verwendete er Gläser, die mit einer durch Wasserblau B und etwas Auramin gefärbten Gelatineschicht überzogen waren. Das Verf. ist so empfindlich, daß bei Anwendung eines dunkleren Glases 1 mm Schichtdicke 0,0026% N (auf Rübengewicht bezogen) entsprach. Da zwischen Stickstoffgehalt

und Farbtiefe keine direkte Proportionalität, sondern eine annähernd logarithmische Beziehung besteht, so muß man, um das Verf. zur Best. anzuwenden, zuerst eine Durchschnittskurve konstruieren, von der man dann aus den gefundenen Schichtdicken den  $\%$ -Gehalt an durch  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nicht fällbarem N ablesen kann. — Vf. zeigt, daß als Maß des Melasse bildenden Stickstoff der durch  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nicht fällbare N benutzt werden kann, und definiert diesen daher als „schädlichen Stickstoff“. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 274—84. Magyarovar [Ung.-Altenburg] K. Ung. Landesversuchsstation f. Pflanzenbau.) PINNER.

G. Fendler und C. Borkel, *Alkoholprobe und Säuregrad der Milch*. Es sollte geprüft werden, ob die von GROSSE-BOHLE (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 78; C. 1907. II. 1095) beobachtete Gesetzmäßigkeit zwischen Alkoholprobe und Säuregrad besteht. Unterss. an 841 Proben roher Vollmilch ergaben, daß derartige gesetzmäßige Beziehungen nicht bestehen. Auf Grund ihrer eigenen Beobachtungen und derjenigen von HENKEL (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 340; C. 1908. I. 893) u. AUZINGER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 293; C. 1909. II. 1700) stellen Vf. folgende Sätze auf: 1. Die doppelte Probe mit 70 $\%$ ig. A. ist zur Beurteilung des Frischezustandes von Marktmilch (einschließlich Kinder- und Vorzugsmilch) nicht geeignet. — 2. Die doppelte Probe mit 50 $\%$ ig. A. ist für die Beurteilung des Frischezustandes der Marktmilch zur Vorprüfung bei der ambulanten Nahrungsmittelkontrolle geeignet; eine ausschlaggebende Bedeutung darf ihr indes nicht zuerkannt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 477—80. 15/4. [7/2.] Berlin. Chem. Abt. d. Unters.-Amtes d. Stadt [Direktor: Prof. PROSKAUER, Abt.-Vorst.: Dr. FENDLER].) RÜHLE.

H. Serger, *Verfahren der Milchschnitzbestimmung*. Eine kritische Besprechung der hauptsächlichsten Verf. Auf Grund seiner Unterss. empfiehlt Vf. als das eleganteste und genaueste das Verf. von FENDLER und KUHN (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 17. 513—26; C. 1909. II. 69). Bei einer quantitativen Angabe des Milchschnitzes ist stets auch das angewendete Verf. anzugeben. (Pharm. Zentralhalle 52. 449—55. 27/4. Kassel. Hygien.-chem. Unters.-Stelle des XI. Armeekorps.) GRIMME.

F. H. Eijdman jun., *Die Erkennung einiger Küpenfarbstoffe mit Hilfe des Spektroskops*. Eine große Anzahl von Küpenfarbstoffen sind, in Chinolin und starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel., spektroskopisch untersucht worden; die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. (Chemisch Weekblad 8. 333—40. 29/4. Enschede. Lab. d. Textilschule.) HENLE.

R. Gaze, *Bestimmung des Cantharidiningehaltes in Tinctura Cantharidum und Oleum Cantharidum und Versuche zur Bestimmung des Cantharidiningehaltes in Emplastrum Cantharidum ordinarium*. Vf. hat folgendes Verf. als gute Werte liefernd erkannt: 1. In Tinktur. Eindampfen von 50 g Tinktur mit 25 g W. und 1 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3(1 + 2)$  auf dem Wasserbade zur Trockne. Aufnehmen mit 10 ccm W. u. nach dem Ansäuern mit 2 ccm 25 $\%$ ig. HCl mit Chlf. erschöpfen. Chlf. verjagen u. Rückstand nach 12-stdg. Stehen mit PAe. ausziehen, mit W. u. mit ammoniumcarbonathaltigem W. abspülen u. bei 50° trocknen. Umkrystallisieren aus Aceton und unter 100° trocknen. — 2. In Öl. Ausschütteln von 20 g Öl mit 40 g Bzl., 1 ccm 25 $\%$ ig. HCl und 10 ccm W. Alsdann Zusatz von weiteren 20 ccm W. und 5 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3(1 + 2)$  und 2 Min. schütteln. Alkal. Fl. auf dem Wasserbade verdampfen. Rückstand in 20 ccm W. aufnehmen, ansäuern mit HCl u. mit Chlf. ausschütteln. Nach dem Verjagen des Chlf. wird der Rückstand wie bei 1 weiter-

behandelt. — Die Best. von Cantharidin in Pflaster ist Vf. nicht gelungen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. 26. 332—33. 29/4. Marburg.) GRIMME.

D. Lohmann, *Über Erdölasphalt*. Im Anschluß an die Unterss. von MARCUSSON (S. 933) hat Vf. mexikanisches Petroleum, das sich von den bekannten Erdölen durch seinen S-Gehalt (bis zu 8%) unterscheidet (vgl. S. 1453), geprüft. Das Öl, D.<sup>15</sup> 0,89—0,9, enthält etwa 10% Bzn., 20% Kerosin und 20% Asphalt-rückstände; der Rest setzt sich aus Gasöl, Brennöl und Schmierölen zusammen. Der aus dem Öl gewonnene Asphalt, D.<sup>16</sup> 1,07—1,12, war bei gewöhnlicher Temp. knetbar und ergab: Gesamtbitumen, l. in CS<sub>2</sub>, 99,2, Bitumen, l. in CCl<sub>4</sub>, 98,8%, und l. in Normalbenzin 74%, flüchtige KW-stoffe, durch Verlust bestimmt, 76,5, Kohle 23,3, Asche 0,2, S-Gehalt 5,5%. Andere mexikanische Petroleumasphalte enthielten 2—6,2% S, so daß also der S-Gehalt keinen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Natur- und Erdölasphalt gibt. Der Aschengehalt der Asphalte schwankt zwischen 0,1—0,9%. Auch natürliche Asphalte, wie z. B. Gilsonit, haben nur ½% Asche. Der Asphalt lieferte nach dem MARCUSSON-EICKMANN-schen Verf. 32,2% (ber. auf aschenfreies Bitumen) eines dickflüssigen, dunkelbraunen Öles mit einem Paraffingehalt (nach HOLDE bestimmt) von 2,2%. Bei der Dest. in einer kleinen, kupfernen Retorte lieferten 100 g des Asphalts a) 15 ccm, D.<sup>15</sup> 0,8212; SZ. nach dem Waschen 0,9, und b) 15 ccm einer zweiten Fraktion, D. 0,8196, SZ. 0,42; der Rückstand war ein hartes, glasartiges Pech. Paraffingehalt u. die Säurezahlen der Destillate bestätigen die Ansicht MARCUSSONS, doch muß man die SZ. offenbar nur mit Vorsicht als Konstante verwenden, während man den S.-Gehalt, die Konsistenz u. Menge der nach dem obigen Verf. erhaltenen Ölasbeute bei der Beurteilung gänzlich außer Betracht lassen muß. Überhaupt werden erst weitere Unterss. zeigen müssen, inwiefern der Paraffingehalt des Extraktes und die SZ. der Destillate dazu dienen können, zu entscheiden, ob man es mit einem Natur- oder Erdölasphalt zu tun hat. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 107—8. Mai. Minatitlan. Mexiko. Petroleum-Raffinerie S. PEARSON & SON.) ROTH-Cöthen.

J. Marcusson und G. Meyerheim, *Nachweis von Graphit in Schmiermitteln*. In Mischungen von Öl oder konsistentem Fett mit Graphit läßt sich letzterer leicht durch Behandeln der M. mit Bzl., bezw. Benzolalkohol, in denen Graphit unl. ist, nachweisen. Schwieriger gestaltet sich der *Nachweis des Graphits im Gemisch mit Teeren und Pechen*, da diese Stoffe selbst beträchtliche Mengen amorpher, kohligter Stoffe enthalten, die beim Behandeln mit Bzl. oder Chlf. mit dem Graphit unl. zurückbleiben. Hier führte Eintragen des Extraktionsrückstandes in geschmolzenes Ätzalkali zum Ziele, wobei die amorphen, kohligen Bestandteile verbrannt wurden, während der Graphit unangegriffen zurückblieb. Da sich das Verf. bei 3 Graphit-sorten, sowie 3 Sorten amorpher Kohle bewährt hat, so ist anzunehmen, daß es allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sein wird; die Schärfe des Nachweises wird freilich bei verschiedenen Graphitsorten nicht die gleiche sein, da sich die Graphit-sorten des Handels bei der Oxydation ungleichartig verhalten. (Chem.-Ztg. 35. 461—62. 29/4. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

K. Reusch, *Die Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalks*. Jahresbericht. (Chem.-Ztg. 35. 274—76. 14/3. 298—300. 18/3. 307—8. 21/3.) HÖHN.

**Marcel Guichard**, *Über die sich aus den Wandungen der Glas-, Porzellan- und Quarzglasröhren entwickelnden Gase.* Die Gasentw. der Glas-, Porzellan- und Quarzglasröhren wurde durch die Druckänderungen bei der gegebenen Temp. mit Hilfe eines MAC LEODSchen Manometers ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende. Röhren aus Jenaer Glas entwickeln in der Kälte unter sehr geringem Druck nur eine unwesentliche Menge Gas. Bei 600° ist die Gasentw. eine etwas raschere, hört aber bald auf, um bei Erniedrigung des Druckes von neuem aufzutreten und dann endgültig aufzuhören. Bei einer Oberfläche von ca. 100 qcm beträgt die Gasmenge etwa 0,03 ccm =  $\frac{1}{20}$  mg. Eine auf diese Weise von ihrem Gasüberschuß befreite Röhre kann in einigen Stunden an der Luft etwa  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Gasmenge wieder aufnehmen. — Die aus doppelt glasierten Porzellanröhren extrahierbaren Gasmengen schwanken ganz beträchtlich. Aus einer Röhre konnten bis 1170° im ganzen 2,1 ccm Gas, bestehend aus 0,3 ccm CO<sub>2</sub>, 0,3 ccm O und 1,5 ccm N, aus einer anderen nur 0,85 ccm, aus einer dritten, obgleich sie bis 1300° erhitzt wurde, nur 0,1 ccm Gas entzogen werden. — Eine Quarzglasröhre lieferte bei 130 ccm Oberfläche nach 12-stdg. Erhitzen auf 800° und 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 1040° 2,45 ccm Gas, bestehend aus gleichen Vol. H und CO und etwas CO<sub>2</sub>.

Bei genauen Bestst. von Gasentw., bezw. -absorption bei höheren Temp. sind demnach die zu benutzenden Röhren zuvor auf ihre Gasentwicklungsgeschwindigkeit bei sehr niedrigen Drucken zu prüfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 876—79. [27/3.\*]) DÜSTERBEHN.

**Kazimir Smoleński**, *Über die nichteweißartigen Stickstoffsubstanzen der Zucker- rübe.* (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 285—326. — C. 1911. I. 518.) PINNER.

**Utz**, *Über Nigeröl.* Dieses Öl trocknet, entgegen ALLEN, auch bei 100° nur sehr langsam ein. Die von Vf. gefundenen Konstanten sind a) für rohes, dunkelgelbes und b) für gebleichtes, blaßgelbes Nigeröl:

	a	b		a	b
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,9252	0,925	Refraktion n <sub>D</sub> <sup>15</sup> . . .	1,4768	1,4764
SZ. . . . .	3,7	0,45	Butterrefraktometer,		
VZ. . . . .	123,53	217,8	Skalenteile . . . . .	77,1	76,5
Jodzahl(HÜBL-WAL-			Polarisation . . . . .	± 0	± 0
LER) . . . . .	126,8	114,0	Unverseifbares . . .	1,26%	0,53%
REICHERT-MEISSEL-					
sche Zahl . . . . .	0,88	3,85			

Öl a) lieferte 94,0%, gelblichweiße, Öl b) 92% hellbraune Fettsäuren mit folgenden Konstanten:

	a	b		a	b
F. . . . .	28,2°	27,8°	Refraktion n <sub>D</sub> <sup>40</sup> . . .	1,4605	1,4605
Jodzahl . . . . .	113,87	102,33	Butterrefraktometer,		
			Skalenteile . . . . .	51,6	51,6

Nigeröl, das gegen BAUDOUINSche, SOLTSIENSche, HALPHENSche u. BECCHISche Reagens sich negativ verhält, färbte sich in sehr heftiger Rk. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blutrot, dann olivgrün, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) schmutzig grün; mit Resorein und HNO<sub>3</sub> (BELLERSche Rk.) färbte sich a) rotbraun; nach dem Absetzen war das Öl rotbraun, die Säure blutrot; b) war orange; nach dem Absetzen war das Öl gelb, Säure blutrot. Mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) + äth. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. wurde a) graugrün; nach dem

Absetzen war das Öl schmutzig grau, die S. farblos, während b) keine Rk. gab. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 106—7. Mai. München. Chem. Abt. d. Hygien.-chem. Unters.-Station.)

ROTH-Cöthen.

Louis Allen, *Über den Säuregehalt von Cocosöl*. Im Handel mit Cocosöl hat sich die Gewohnheit herangebildet, den %o-Gehalt an freier Fettsäure als Cocosölfettsäure zu berechnen. Es herrscht aber keine Einigkeit über das mittlere Molekulargewicht der Cocosölfettsäure. In der Praxis werden die Zahlen 200, 202 und 220 gebracht, während die Kaiserliche Technische Prüfungsstelle in Berlin (Nachrichtenblatt für die Zollstellen 6. Nr. 6. S. 81) 210 vorschlägt. In der Literatur wird das mittlere Molekulargewicht der unl. Fettsäuren des Cocosöles von LEWKOWITSCH zu 210—217, im BENEDIKT-ULZER zu 196—207,6 angegeben. Da dasjenige der flüchtigen Fettsäuren niedriger ist, so dürfte im allgemeinen das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren auch etwas niedriger liegen. Vf. fordert zu einer Aussprache über diese Zahl auf, da im Interesse des Handels eine Einigung auf eine bestimmte Zahl zu erwünschen wäre. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 112—13. Mai. Hamburg. Spezial-Lab. f. d. Öl- u. Fettind. v. Dr. LOUIS ALLEN.)

ROTH-Cöthen.

B. Šetlik, *Über japanische Papiere*. Vf. beschreibt eine Reihe japanischer Papiere und gibt genauere Angaben über die Rohmaterialien, die Herstellungsarten, sowie die mkr. Unters. der Papiere. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 110—12. 1/5. [25/2.\*].)

STEINHORST.

G. Sandmann, *Die Kautschukproduktion und eine neue Zapfmethode für Manihot Glaziovii*. Vf. bespricht die Produktionskosten für Kautschuk in den asiatischen Hevea- und den ostafrikanischen Manihotplantagen und beschreibt eine neue Zapfmethode, die es ermöglicht, auch aus Manihot Glaziovii Milch zu gewinnen, durch deren nachträgliche Koagulation ein besserer Kautschuk gewonnen wird als bei der bei Manihot Glaziovii jetzt ausschließlich angewandten Methode der direkten Koagulation am Stamme. Vf. zeigt, daß es mit Hilfe dieser Anzapfmethode möglich sein wird, die Produktionskosten so weit herabzusetzen, daß die Manihotplantagen mit den Heveaplantagen konkurrenzfähig bleiben werden. (Der Pflanze 7. 165—74. März. Vortrag, gehalten in Amani am 23/2. Ref. von A. EICHINGER.) ALEXANDER.

S. W. Parr und F. W. Kressman, *Die spontane Verbrennung der Kohle*. Verss. von FRANCIS (Bull. 24 of the Univ. of Illinois Engineering Exper. Stat.) hatten gezeigt, daß pulverisierte Kohle, die man in Luft oder Sauerstoff allmählich erwärmt, bei Temp. etwas über 120° anfängt, CO<sub>2</sub> zu entwickeln, dann bei ca. 140—170° ihre Temp. über diejenige des umgebenden Gases steigert, bis ein rasches Ansteigen und schließlich Selbstentzündung erfolgt. Vf. haben nun den Einfluß untersucht, den die Korngröße des Pulvers, die Feuchtigkeit und die Ggw. von leicht explodierbaren Verbb., vor allem Pyriten, auf die Selbstentzündung der Kohle ausüben. Die in 4 Fraktionen gesiebten Kohlepulver wurden in Luftthermostaten von 40, 60, 80 u. 115° aufbewahrt und die Erhöhung der Temp. der Kohle über die Temp. der umgebenden Luft gemessen. Die Erhöhung war für das feinste Pulver am größten, sie betrug ca. 1—4° bei 40°, 15—146° bei 115°. In Ggw. von W. war die Erhöhung der Temp. in allen Fällen etwas größer. — Bei bituminösen Kohlen existiert ein Anfangsstadium der Oxydation, welches nicht durch B. von CO<sub>2</sub> bedingt ist. Solche Kohlen enthalten ungesättigte Verbb., die starke Affinität zum O besitzen. Der Einfluß dieser Verbb. auf die Selbstentzündung tritt jedoch hinter dem der Eisensulfide zurück.

Die Ggw. von Fe-Pyriten ist eine direkte Wärmequelle, da, wie eine Anzahl



von Verss. zeigt, bei mehrtägiger Einw. der Luft stets etwa 20% des  $\text{FeS}_2$  oxydiert werden. Vff. berechnen, daß ein Gehalt von 5% Pyrit, wie ihn Kohlen aus Illinois aufweisen, bei einer Oxydation von 20% genügt, um die Temp. der Kohle um ca. 70° zu erhöhen und so event. die zur beschleunigten Oxydation u. Selbstentzündung nötige Temp. herbeizuführen. Die Ggw. von W. ist zur Oxydation der Pyrite notwendig und befördert die Rk. — Bei Temp. über 120—140° oxydieren sich ferner die KW-stoffe der Kohle unter B. von W. u.  $\text{CO}_2$  (3. Stadium). Trotz der hohen Temp., die hierzu erforderlich ist, ist dieser Vorgang wegen der großen Wärmemengen, die er entwickelt, gefährlich. — Das 4. Stadium der Oxydation endlich beginnt bei Temp. über 200—275°. Es unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß es keine weitere äußere Wärmequelle mehr erfordert, um die Temp. auf gleicher Höhe zu halten. Die Rk. wird dadurch gesteigert, daß über 300° die exothermische Zers. der Kohle beginnt. Der Entflammungspunkt wird gewöhnlich bei 300—400° erreicht.

Aus diesen Verss. ergibt sich, daß man zur *Verhütung der Selbstentzündung* 1. kühl aufbewahren, 2. Kohlenstaub etc. entfernen muß. So verhindert man die Anfangsoxydation des kohligten Materials und der Pyrite. Ferner ist Feuchtigkeit zu vermeiden. Behandlung mit Kalkwasser oder mit 10%ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. bewirkt einen Rückgang der Oxydationsfähigkeit, indessen ist die praktische Bedeutung dieser Methoden gering. Ferner kann man durch vorheriges Erwärmen die Anfangsstadien der Oxydation herbeiführen und so diese Wärmequelle unschädlich machen. Ob sich eine solche Behandlung technisch durchführen läßt, konnte nicht entschieden werden. Aufbewahrung unter W. würde alle Gefahr beseitigen. Günstig scheint ebenso ein System von Kühlröhren, das die Erwärmung verhindert, während die auch vorgeschlagene Durchlüftung der Kohle von zweifelhaftem Wert ist, da sie durch Einführung von Sauerstoff die Möglichkeit der Oxydation und damit erhöhter Temp. vergrößert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 151—58. März. Univ. of Illinois.)

PINNER.

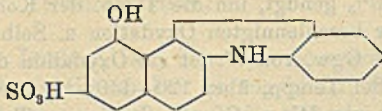
## Patente.

Kl. 22a. Nr. 234338 vom 15/2. 1910. [8/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228959 vom 14/4. 1909; C. 1911. I. 105.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Carbazolderivate hier die aus der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure durch Einw. von Arylhydrazinen in Ggw. von Sulfiten oder schwefliger S. erhältlichen Carbazolderivate mit Diazoverbb. kuppelt. Die erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die Klarheit des Tones und durch Echtheitseigenschaften aus. Insbesondere sind die gemischten Farbstoffe aus p-Diaminen angeführt. Ferner erhält man aus p-Aminosalicylsäure durch Diazotieren und Kuppeln mit dem Carbazolderivat aus 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure und Phenylhydrazin einen Farbstoff, der in neutralem Bade Wolle in bordeauxroten Tönen färbt, die sich durch Chromsalze in üblicher Weise entwickeln lassen. Bei den sekundären Disazofarbstoffen tritt besonders die erhöhte Affinität zur Baumwolle zutage; so zeigt beispielsweise der Farbstoff aus Aminoazobenzolsulfosäure und jener Carbazolverb. in neutralem Bade beinahe eine ebenso große Verwandtschaft zur Baumwollfaser wie zur Wolle, so daß er sich zur Erzeugung kräftiger Bordeauxtöne auf Halbwohle eignet. Selbst der sekundäre Disazofarbstoff aus Naphthionsäure, 1,7-Naphthylaminsulfosäure u. der

selben Carbazolverb. besitzt trotz der drei Sulfogruppen noch in ausgeprägtem Maße die Eigenschaften eines Baumwollfarbstoffs. — Die Carbazolverb. aus der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure und Phenylhydrazin hat nebenstehende Formel; sie scheidet sich in mikrokristallinischer Form ab. Sie gibt mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin oder p-Toluidin wl. Salze, die sich zur Abscheidung der Verb. eignen. Durch die Carbazolringbildung verliert die 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure die Fähigkeit, in 1-Stellung mit Diazoverbb. zu reagieren; wird weiterhin auch die Hydroxylgruppe durch Säurereste, wie diejenigen der Kohlensäure, Essigsäure, Benzoesäure etc. verschlossen, so verliert das Carbazolderivat die Fähigkeit, in normaler Weise Azofarbstoffe zu bilden.



hat nebenstehende Formel; sie scheidet sich in mikrokristallinischer Form ab. Sie gibt mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin oder p-Toluidin wl. Salze, die sich zur Abscheidung

der Verb. eignen. Durch die Carbazolringbildung verliert die 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure die Fähigkeit, in 1-Stellung mit Diazoverbb. zu reagieren; wird weiterhin auch die Hydroxylgruppe durch Säurereste, wie diejenigen der Kohlensäure, Essigsäure, Benzoesäure etc. verschlossen, so verliert das Carbazolderivat die Fähigkeit, in normaler Weise Azofarbstoffe zu bilden.

**Kl. 22c. Nr. 234468** vom 27/7. 1910. [12/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233600 vom 25/5. 1910; C. 1911. I. 1335.)

**L. Stange**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von tiefschwarzen, wasserlöslichen Nigrosinen, bezw. Indulinen*. Unter Weglassung des Chlorbenzolderivats als Überträger von Nitrogruppen werden hier *Nigrosin-*, bezw. *Indulinsulfosäuren*, am besten unmittelbar im Sulfierungsgemisch, nitriert. Die aus Spritnigrosin dargestellte Nitrosulfosäure färbt tiefschwarz.

**Kl. 22e. Nr. 234375** vom 8/1. 1907. [8/5. 1911].

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man die neutralen Ester der Di- und Trihalogenphenylthioglykol-o-carbonsäuren mit Natronlauge behandelt, die entstandenen Di-, bezw. Trihalogenoxythionaphthencarbonsäureester durch Kochen in was. Lsg. verseift und die Verseifungsprodd. oxydiert. — Das aus o-Acettoluid dargestellte *Dichlor-o-acettoluid* wird z. B. mit Permanganat zur *Dichloracetanthranilsäure* oxydiert, die Acetylgruppe wird durch Verseifung abgespalten, die entstandene *Dichloranthranilsäure* wird diazotiert und in *Dichlorthiosalicylsäure*, bezw. in deren Xanthogensäureester oder Trithiokohlensäureester übergeführt und mit Chloressigsäure zur *Dichlorphenylthioglykol-o-carbonsäure*,  $(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  umgesetzt; letztere krystallisiert aus h. W. in glänzenden verfilzten Nadelchen, ll. in w. A., wl. in k. W. Mit A. und Salzsäure entsteht der Äthylester, in A. ll., in W. unl. Der daraus dargestellte Farbstoff stellt nach dem Trocknen ein violettschwarzes Pulver dar, swl. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, in h. Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe, leichter l. in h. Phenol; zeigt auf Porzellan einen violettschwarzen metallischen Strich. Baumwolle und Wolle wird in der Küpe in schönen, sehr echten rotvioletten Tönen angefärbt.

**Kl. 22f. Nr. 234263** vom 14/12. 1909. [4/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 112833 vom 17/12. 1899; C. 1900. II. 552.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung roter Farblacke mittels des durch Kombination von 2-Naphthylamin-1-sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol erhaltenen Azofarbstoffs*. Die freie Farbsäure oder die Alkalisalze oder das Ammoniumsalz des Farbstoffes werden statt mit Metallcarbonaten hier mit Suspensionen von Metallsalzen anderer SS. als der Kohlensäure umgesetzt.

**Kl. 22g. Nr. 234264** vom 22/1. 1910. [5/5. 1911].

**Béla Szányi**, Budapest, *Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Ölmal- und Lackanstriche*, bestehend aus einem Gemisch von

Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen u. Pentachloräthylen oder mindestens zweier dieser Stoffe, dem in an sich bekannter Weise Paraffin zugefügt ist, und zwar in einer Menge, daß sich auf der Oberfläche der Lsg. nach dem Auftragen auf eine mit Ölfarbe oder Lack bestrichene Fläche eine die Verflüchtigung hindernde dünne Paraffinschicht bildet.

**Kl. 22h. Nr. 234223** vom 22/8. 1909. [4/5. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 3/5. 1909 ist anerkannt.)

**William James Hough**, Toledo, V.St.A., *Verfahren zur Gewinnung der bei der Behandlung von Holzstoff mit Alkalien gelösten Harzstoffe*. Die aufgelösten Harzstoffe werden vor oder nach Entfernung der Cellulose durch längeres Stehenlassen niedergeschlagen und nach irgendwelcher bekannten Art abgetrennt.

**Kl. 22h. Nr. 234502** vom 7/10. 1908. [12/5. 1911].

**Isaac Lifschütz**, Bremen, *Verfahren zur Herstellung fett- oder wachsartiger Massen*, insbesondere für die Zwecke der Firnis-, Lack-, Bohnermassen- und Anstrichmassenfabrikation, dadurch gekennzeichnet, daß man rohes oder neutrales Wollfett oder die sog. Wollfett-Fettsäure unter Einw. der Luft mit basischen Mitteln ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temp. erbitzt. Man kann die Oxydation bei gewöhnlicher Temp., zweckmäßig unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Substanzen, beispielsweise durch Ausbreiten der Prodd. in Schichten an der Luft, beendigen.

**Kl. 23c. Nr. 234543** vom 24/4. 1909. [13/5. 1911].

**Alexandre de Hemptinne**, Gent, Belgien, *Verfahren zur Umwandlung von flüssigen Ölen in viscose, zur Herstellung von Schmierölen geeignete Produkte*, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von pflanzlichen oder tierischen Ölen oder beiden zusammen mit Mineralöl in einer verd. Atmosphäre eines beliebigen Gases der Einw. elektrischer Entladungen aussetzt. Die Entladung wirkt auf die Ölmischung so ein, daß man die Verdickung des Öles ohne B. einer gelatinösen M. viel weiter führen kann, als wenn das Öl ohne Zusatz von Mineralöl benutzt wird; es wird auf diesem Wege möglich, eine Viscosität von etwa 170° Engler ohne Nachteil zu erreichen.

**Kl. 23a. Nr. 234340** vom 1/4. 1909. [9/5. 1911].

(Die Priorität der Anmeldung in Österreich vom 26/7. 1907 ist anerkannt.)

**Rudolf Scheuble**, Tribuswinkel bei Baden, Österreich, *Schwach leuchtende Heizkerzen*. Schwach leuchtende Heizkerzen aus Estern von Amino- und Iminosäuren, sowie Amidon von Estersäuren und deren Gemischen, die zwischen 50 und 130° schmelzen und zwischen ungefähr 200 und 300° liegende Siede-, bezw. Zersetzungspunkte besitzen. Um die Flamme noch weiter zu entleuchten, als dies durch Verwendung obiger Substanzen allein der Fall ist, und gleichzeitig ihre Temp. zu erhöhen, werden der Kerzenmasse Ammoniumnitrat oder Ammoniumnitrit, oder sauerstoffreiche, feste Substanzen ähnlicher Art, wie z. B. Nitrokörper, organische Nitrate (z. B. Hexamethylentetraminnitrat, Harnstoffnitrat) zugesetzt, die ohne Rückstand verbrennen, bezw. sich beim Abbrennen der Kerze auf dem Dochte ohne Rückstand zersetzen und in der Wärme mit dem geschmolzenen Kerzenmaterial zu einer homogenen Lsg. sich auflösen. Die Kerzen sind zu Heizzwecken geeignet. Sie verbrennen mit einer besonders heißen, nicht rußenden Flamme.

**Kl. 23e. Nr. 234469** vom 6/10. 1909. [12/5. 1911].

**Julius Morgenroth**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung seifenhaltiger Eiweißkörper*, dadurch gekennzeichnet, daß 1. *Seifen* in wss. oder schwach kochsalzhaltiger

Lsg. mit koaguliertem, tierischem *Eiweiß* längere Zeit geschüttelt werden, um die Seife von letzterem adsorbieren zu lassen, worauf die seifenhaltigen Koagula vom fl. Teil der Mischung getrennt werden. Das Prod. enthält die Seife in adsorbierter Form, so daß es seinen Seifengehalt nur an Suspensionen, die Seife zu binden vermögen, abgibt. Die erhältlichen Präparate eignen sich zur Herst. von kosmetischen oder medizinischen Seifen, insbesondere von mildwirkenden Seifenpasten.

Kl. 28 n. Nr. 234584 vom 18/4. 1909. [13/5. 1911].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim, a. Rh., *Verfahren zum Beizen von Häuten*, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Auflösung von *Milchsäureanhydrid* in milchsaurem Ammonium. Diese Lsg. läßt sich der Beizflüssigkeit ohne weiteres zusetzen, und man erreicht dadurch, daß nur sehr wenig freie S. vorhanden ist. Die freie Anhydridsäure wird in dem Beizbade durch den Kalkgehalt der Blöße sofort abgestumpft, und es erfolgt dann weiterhin durch den Kalk eine langsame Zers. des milchsauren Ammoniums, bzw. des Milchsäureanhydrids in freie S., die sich ihrerseits sofort mit dem noch vorhandenen Kalk verbindet.

Kl. 39 b. Nr. 234552 vom 16/7. 1909. [12/5. 1911].

Emile Poizot, Glos bei Lisieux, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von schwammförmigem Kautschuk*, darin bestehend, daß man eine in bekannter Weise hergestellte Mischung aus *Kautschuk* und einer Ammoniaklsg. nach Zusatz von Schwefel und gegebenenfalls von Faktis auf die Vulkanisationstemp. erhitzt.

Kl. 42 i. Nr. 234270 vom 15/10. 1909. [5/5. 1911].

Arthur Wilhelmi, Beuthen, O.-S., *Hahn für gasanalytische Zwecke*. An dem Hahn sind die in einer Ebene liegenden gleich langen Capillarrohre zum Anschluß für die durch Hähne geschlossenen Pipetten etc. angeordnet, welche durch eine Bohrung des Stopfens mit der Bürette in Verb. gebracht werden können. Eine von dieser Bohrung abzweigende Bohrung führt zu einer den Hahnstopfen oder das Gehäuse umlaufenden Ringnut, welche das Gaseinlaßrohr und das Manometerrohr verbindet. Die Ringnut, in Verb. mit dem durch einen besonderen Dreiweghahn geschlossenen Manometer, hat den Zweck, bei beliebiger Hahnstellung das Gasvolumen korrigiert einzustellen, um es an der Bürette, die mit Wassermantel und  $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer versehen ist, abzulesen.

Kl. 45 i. Nr. 234391 vom 25/12. 1909. [11/5. 1911].

Vittorio Lunda, Rom, *Verfahren zur Herstellung eines beständigen und festen, hauptsächlich aus Polysulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle bestehenden Körpers*. Die durch Kochen der entsprechenden Basen mit Schwefel erhaltenen Lsgg. werden durch Eindampfen unter Zusatz eines wasserentziehenden Stoffes in fast oder ganz trockenem Zustand übergeführt, worauf die so erhaltene M. durch Pressen in Formen oder rasches Erhitzen bis zum Zusammensintern in feste Form gebracht wird. Die Prodd. dienen zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen.

Kl. 53 k. Nr. 234445 vom 16/11. 1909. [11/5. 1911].

Thomas Grosseron, Nantes, *Verfahren zum Sterilisieren und Konservieren von Salz*. Das Salz wird nach dem Einfüllen in Umbüllungen, Säcke o. dgl. mit diesen zusammen in einer Trockenkammer mit überhitztem Wasserdampf, zweckmäßig unter hohem Druck, behandelt.