

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 16.

17. April.

Apparate.

Heyward Scudder, *Das Schwefelsäure-Sulfatbad zur Bestimmung von Schmelzpunkten*. Der Vf. schildert seine im wesentlichen günstigen Erfahrungen mit den auf folgende Weise hergestellten Bädern: a) bis zur Temp. von 325°: es wird ein Gemisch von 1 Gewichtsteil konz. H_2SO_4 mit 30% Kaliumsulfat gekocht; b) bis zur Temp. von 365°: es wird ein Gemisch von 1 Gewichtsteil konz. H_2SO_4 mit 40% K_2SO_4 gekocht. Besonders besprochen werden die Entw. von Säuredämpfen aus den Gemischen bei höherer Temp., sowie die Erstarrungs- und Unterkühlungserscheinungen. Schließlich wird die Methode der Best. von Schmelzpunkten in Capillarröhrchen diskutiert. (Chem. News 105. 99—100. 1/3.) BLOCH.

William H. Ross, *Ein elektrischer Erhitzer für Ätherextraktionen*. 1 cm starke Asbestplatten ($80 \times 20 \times 12$ cm) bilden einen Behälter, in dem ein verzinktes Eisenblechgefäß ($74 \times 18 \times 5,5$ cm) auf Asbestträgern ruht, und zwar 2,5 cm über den spiralförmigen Erhitzungsdrähten aus Nickelchrom. Die Widerstände ruhen auf Trägern aus Asbestpappe und sind auch durch Asbest voneinander isoliert. Der Strom von 110 Volt wird auf der einen Seite eingeschaltet und auf der anderen Seite durch 2 Regulatoren mit je 5 Drähtepaaren verbunden. Dem Boden wird durch Messingstäbe von 74 cm Länge und 11 qmm Durchmesser Festigkeit verliehen, die Stäbe dienen gleichzeitig als Stromleiter. Das innere Gefäß kann mit Glycerin, W. oder anderen Stoffen gefüllt werden. Mit Glycerin werden Temp. zwischen 60 und 132° erreicht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 929—30. Dezember [26/9.] 1911. Tucson. Univ. of Arizona. Agr. Expt. Station.) STEINHORST.

Chas. Morris Johnson, *Laboratoriumsmühle für Stahl*. Vf. beschreibt eine Mühle, um Stahl für Untersuchungszwecke im Laboratorium zu zerkleinern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 932. Dezember [1/11.] 1911. Pittsburgh. Lab of Park Works, Crucible Steel Co. of America.) STEINHORST.

F. Jadin und A. Astruc, *Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff für den Arsennachweis der Marshschen Methode*. Vf. benutzen zur Entw. von völlig O-freiem H folgenden, im Original abgebildeten App. Ein zylindrisches Gefäß von 75 bis 80 cm Rauminhalt trägt einen gläsernen, glockenförmigen Stopfen, in dem 3 Röhren eingeschmolzen sind, eine mit einem Hahn versehene Trichterröhre *A*, eine Gasentbindungsröhre *D* und eine seitliche Röhre *E*. Die Röhren *A* und *E* gehen bis auf den Boden des Zylinders und sind an ihrem unteren Ende umgebogen; die Röhren *D* u. *E* tragen je ein Stückchen Gummischlauch mit Quetschhahn. Man gibt 15—20 g reines, gekörntes Zn in den Zylinder, setzt den Stopfen auf u. gießt durch die Trichterröhre *A*, während *D* u. *E* offen sind, ausgekochtes W. in den App., bis das W. durch *D* u. *E* überläuft. Jetzt schließt man *D* u. gießt durch *A* 20%ig. H_2SO_4 u. 2 Tropfen 3%ig. $PtCl_4$ -Lsg. ein; die sofort einsetzende H-Entw. drückt das gesamte W. aus *E* heraus, so daß nur die kleine Schicht W. bis zur

Höhe der Öffnung der beiden umgebogenen Röhren *A* u. *E* auf dem Boden des Zylinders bleibt. Nunmehr schließt man *E*, öffnet *D* u. verbindet letztere Röhre mit dem übrigen Teil des MARSH'schen App. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 233 bis 235. 1/3.)
DÜSTERBEHN.

H. van Gulik, *Ein abgeändertes Butyrometer für die Fettbestimmung in Käse*. Vf. hat das GERBERSche Produktenbutyrometer abgeändert, indem die Skala auf 40 Tle. beschränkt und somit die Genauigkeit der Ablesung durch Vergrößerung des Abstandes der einzelnen Teilstriche vermehrt wurde; außerdem ist es für eine kleinere Menge Käse (3 g) konstruiert und etwas verkürzt worden. Die Ausführung der Fettbest. mit diesen Butyrometern wird genau angegeben; zu beziehen sind sie von Dr. N. GERBERS CO. in Leipzig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 99—101. 1/2. Haag. Butter- und Käsekontrollstation für Südholland.)
RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Horace L. Wells, *Über einen Farbeffekt eines isomorphen Gemisches*. Im allgemeinen entspricht die Farbe von Krystallen zweier in isomorpher Mischung vorhandener Substanzen der Farbe dieser beiden Komponenten. Es ist daher auffallend, daß die Salze Cs_2PbCl_6 und Cs_2TeCl_6 , die beide hellgelb gefärbt sind, beim Ausfällen in isomorpher Mischung ein Prod. liefern, das orangerote Farbe hat. Ein Tripelsalz von Cs, Pb und Te liegt nicht vor, da die rote Farbe bei Prodd. auftritt, welche Pb und Te in den verschiedensten Verhältnissen enthalten. Mischt man kleine Krystalle der beiden gelben Salze, entweder trocken oder unter HCl, so tritt keine rote Farbe auf. — Das rot gefärbte Gemisch der beiden Salze wurde zuerst im Laufe einer Unters. beobachtet, welche die Zerlegung des Tellurs in zwei Elemente zum Zweck hatte, aber ein negatives Resultat ergab. Bei der fraktionierten Krystallisation von ca. 600 g Cs_2TeCl_6 zeigten die l. Prodd. eine hellrote Farbe; als Ursache wurde die B. des oben erwähnten Salzgemisches erkannt (Pb war als Verunreinigung anwesend). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 103—4. Februar 1912. [Dezember 1911.] New Haven, Conn. Sheffield Lab.)
BUGGE.

Friedrich Körber, *Über die beiden Grenzvolumina von Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und bei unendlich hohem Druck*. (Vgl. TAMMANN, S. 1076.) Um die Grenzvolumina der Fl., deren Volumisobaren AMAGAT bis zu 3000 Atm. experimentell festgelegt hat, beim absol. Nullpunkt und bei unendlich hohem Druck miteinander vergleichen zu können, hat Vf. 1. die Volumisobaren bei $p = 1$ Atm. experimentell zu tieferen Tempp. verfolgt, 2. aus den Bestst. von AMAGAT die Werte des Grenzvolumens für $p = \infty$ berechnet. Die Gültigkeit der TAMMANN'schen Zustandsgleichung bei hohen Drucken wird für 9 Stoffe erwiesen.

Die Best. des Volumens wurde bis zum F., bei einigen Fl. mit geringem spontanen Krystallisationsvermögen auch noch unter dem F. hinunter bis $-130 - 140^\circ$ nach der dilatometrischen Methode ausgeführt. Das Dilatometergefäß (2—2,5 ccm Inhalt) bestand aus zickzackförmig gebogenem Glasrohr (Jenaer Thermometerglas 16^{III}) von ca. 15 cm Länge und 3—4 mm Durchmesser (Wandstärke 0,2 mm); der innere Durchmesser der Capillare war etwa 2 mm. Als Bäder dienten Ä. mit fester CO_2 und Pentan, welches durch ein mit fl. Luft gefülltes Messingrohr umgerührt wurde; um ein Beschlagen des DEWAR'schen Gefäßes zu verhindern, wurde dieses in ein Glasgefäß, dessen Boden mit P_2O_5 bedeckt war, gehängt. Vf. untersuchte gleichzeitig zwei mit derselben Fl. gefüllte Dilatometer. Bei den gut unterkühlbaren

Alkoholen wurden auch Dichtebest. nach der Schwebemethode bei ca. -190° in fl. Luft ausgeführt.

In der folgenden Tabelle bedeuten $(v_{fl.} - v_{kr.})gr$ die Volumzunahme von 1 g kristallisierter Substanz beim Schmelzen, K und C Konstanten der TAMMANN'schen Zustandsgleichung für die betreffenden Stoffe, $v_{T=0}$ und $v_{p=\infty}$ die Grenzvolumina für $T = 0$ (bei $p = 1$) und $p = \infty$.

	Kp ₋₇₈₀	D. ₄ ^o	$(v_{fl.} - v_{kr.})gr$	K	C	$v_{T=0}$	$v_{p=\infty}$
Äthyläther . . .	34,6 ^o	0,7356	0,0798	2792	3,0461	0,751	0,694
Äthylalkohol . . .	78,1 ^o	0,8065	—	2911	2,8586	0,758	0,730
Methylalkohol . . .	64,8—65,0 ^o	0,8103	0,0749	3050	3,1263	0,729	0,722
Allylalkohol . . .	96,4 ^o	0,8699	—	3364	3,1285	0,756	0,748
Aceton	56,2—56,3 ^o	0,8140	0,0548	3574	3,8563	0,747	0,701
Äthylbromid . . .	38,4 ^o	1,4973	0,0474	3375	3,6143	0,766	0,704
Äthyljodid	71,7 ^o	1,9845	0,0272	3333	3,3697	—	0,727
Phosphortrichlorid	76,0 ^o	1,6128	0,0341	3427	3,4167	0,770	0,730
Schwefelkohlenstoff	46,2 ^o	1,2918	0,0428	3691	3,8017	0,770	0,720

Wie die beiden letzten Spalten zeigen, besitzen die untersuchten 9 Stoffe beim absol. Nullpunkt eine merkliche *Kompressibilität*, und zwar die normalen Fl. eine stärkere als die (assoziierten) Alkohole. Äthyljodid zeigte auch nach der Reinigung noch eine starke Trübung beim Abkühlen. Ferner wurden bestimmt die FF. von Aceton $-99,0^{\circ}$, PCl_3 $-95,1^{\circ}$, CS_2 $-115,7^{\circ}$. Allylalkohol krystallisiert bis -190° nicht. Bei A. gelang die Best. von $v_{kr.}$ wegen der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit nicht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 1—30. 17/2. 1912. [9/12.* 1911].)

GROSCHUFF.

Ernst Beckmann, *Zur weiteren Präzisierung der Siedemethode*. Wesentliche Abweichungen der *Molekularwerte* können durch Auftreten von Schaumbildung verursacht sein. Solche Schaumbildung wurde z. B. bei einer Chlf.-Lsg. von Benzil beobachtet. Die Natur des Heizdrahtmetalles beeinflusst die Schaumbildung nicht, auch Einleiten von permanenten Gasen bleibt unwirksam, wohl aber empfiehlt sich die Verwendung von Füllmaterial. Zur Erzielung genauerer Resultate ist es sehr zu empfehlen, daß man vor dem eigentlichen Siedevers. einen Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Sehr konstante Temperatureinstellungen erzielt man, wenn gleichzeitig ein trockener Luftstrom die Kondensation von W. etc. in den oberen Teilen des App. verhindert. Zur Korrektur der Fehler aus Luftdruckschwankungen empfiehlt sich die Anwendung eines Kontrollsiedeapp. Bestimmt wurde mit den neuen Hilfsmitteln das Mol.-Gew. von *Pentabromresorcin* und von *Tribromresochinon* in Bzl. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 725—40. 13/2. 1912. [13/11. 1911.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

LEIMBACH.

P. Langevin, *Über die Vergleichung der gasförmigen und der gelösten Moleküle*. ALBERT COLSON (vgl. S. 871, 978) hatte sich mit dem *Verhalten des Stickstofftetroxyds* im gasförmigen Zustande u. in Chloroformlg. beschäftigt u. schließen zu dürfen geglaubt, daß für den letzten Fall das Massenwirkungsgesetz nicht in derselben Form anzuwenden sei wie im ersten Falle. Indessen stimmt das *Massenwirkungsgesetz* auch für die Dissoziation $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ in Chloroformlg. recht gut, solange man sich auf verd. Lsgg. beschränkt. Bei konzentrierteren, die einen osmotischen Druck von 20 Atm. aufweisen, treten allerdings Abweichungen auf, die eben auf das veränderte Lösungsmedium zurückzuführen sind. In dem verd. gasförmigen System sowohl, als auch in der verd. Chloroformlg. treten demnach dieselben Molekeln auf.

Vf. hat ferner die gel. und die gasförmigen Moleküle von vornherein nicht als identisch angenommen, sondern ist zu diesem Schlusse erst auf Grund der Gleichheit von Gasdruck und osmotischem Druck gekommen. Ferner muß die Konstante in dem VAN'T HOFF'schen Ausdrucke für den osmotischen Druck gleich der Gaskonstanten K , nicht aber doppelt so groß sein. Die thermischen Betrachtungen COLSON's sind dem Vf. unverständlich geblieben, da man doch die Verdampfungs- und die Auflösungswärme nicht miteinander vergleichen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 594—96. [20/2.*]) MEYER.

Sven Odén, *Fraktionierte Koagulation. Beziehungen zwischen Teilchengröße und Stabilität disperser Systeme.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 186; 9. 100; C. 1911. II. 185. 1768.) Es werden die Bedeutung der Auseinanderhaltung ungleichkörniger und gleichkörniger disperser Systeme, sowie die Methoden, die letzteren zu bekommen, besprochen. Die Resultate der fraktionierten Koagulationsmethode und ihre Verwendung in der organischen Chemie werden kurz erwähnt. Es wird die Verwendung der Methode der fraktionierten Koagulation zur Darst. von *Schwefelhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrades* beschrieben, und die Eigenschaften der Fraktionen werden in einer Tabelle zusammengestellt (vgl. a. a. a. O.). Dieselbe Methode ließ sich auch zur Zerlegung von *Silberhydrosolen* in Fraktionen verschiedener Dispersität verwenden (Koagulator Ammoniumnitrat). Die gelben und roten Silberhydrosole erwiesen sich bei ultramikroskopischer Unters. als nur aus Amikronen bestehend, erst in den purpurn bis lila gefärbten treten Submikronen auf. Die Eigenschaften der Sole werden in einer Tabelle zusammengestellt. Frisch dargestellte und gereinigte Sole lassen keine gefärbten Teilchen ersehen; läßt man sie aber in Bechern aus schlechtem Glas stehen oder versetzt sie mit kleinen Mengen chlorhaltigen Leitungswassers oder mit wenig verd. Bromwasser, so werden sie in der Aufsicht grau, und im Ultramikroskop kommen blaue, rote und grüne Teilchen zum Vorschein. Die *Polychromie* dürfte vielleicht durch chemische Oberflächenveränderung verursacht sein; das Verschwinden der Polychromie bei fortgesetzter Belichtung (vgl. SIEDENTOPF, Verh. Dtsch. Physik. Ges. 12. 43; C. 1910. I. 786) dürfte eher auf eine Reduktion bis zu Silber, als auf Oxydation zurückzuführen sein. — Auch die vom Vf. hergestellten gelatinefreien roten Sole nehmen wie die gelatinehaltigen (vgl. KIRCHNER, ZSIGMONDY, Ann. d. Physik [4] 15. 573; C. 1904. II. 1688) beim Eintrocknen blaue Farbe an.

Die Koagulationsverss. mit sowohl Schwefel-, als auch Silberhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrades ergaben, daß unter sonst gleichen Verhältnissen bei reversibler Koagulation größere Elektrolytkonzentrationen zur Ausflockung nötig sind, je höher dispers das Sol ist. Bei intensiv wirkenden Koagulatoren tritt dieses Verhältnis weniger deutlich hervor, als bei schwach wirkenden. — Verss., die angestellt waren, um die Gültigkeit dieser Regel bei irreversiblen Koagulationen (Gold-, Antimontrisulfidhydrosole u. Mastixsuspensionen) zu prüfen, ergaben keine unzweideutigen sicheren Resultate. — Bezüglich der Einzelheiten der Abhandlung sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 682—707. 13/2. 1912. [14/11. 1911.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.) BLOCH.

G. C. Schmidt, *Über Adsorption. Dritte Abhandlung.* Die Verss. über die *Adsorption von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Äthylen und Stickstoff durch Kohle* ergeben für Gase die Wichtigkeit der früher (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 641; C. 1911. II. 1897) theoretisch abgeleiteten Adsorptionsisotherme. S u. A darin sind wahrscheinlich unabhängig von der Temp., K ist dagegen eine Funktion der Temp. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 667—81. 13/2. 1912. [1/11. 1911.] Münster i/W.) LEIMBACH.

C. Barnes, *Die Abnahme verschiedener Kerngrößen, bestimmt mittels der Wirbel bei der „Wolkenkondensation“*. Die von X-Strahlen in staubfreier, feuchter Luft erzeugten großen Kerne vergehen relativ sehr schnell, während die sehr kleinen Kerne fast unbegrenzt beständig sind. Zwischen dem Betrag der Abnahme und der Größe der Kerne besteht ein bestimmter Zusammenhang. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 107—8. Februar.)

BUGGE.

John S. Townsend, *Ermittlung des Zusammenhanges zwischen dem Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion von Gasen und der Geschwindigkeit der Ionen unter dem Einfluß einer elektrischen Kraft mit der mittleren freien Weglänge*. (Vgl. S. 631.) MAXWELL hat gezeigt, daß das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten der Ionen zu ihrer Geschwindigkeit unter dem Einfluß der elektrischen Kraft 1 gleich Ne/π ist, worin N die Zahl der Moleküle pro cem Gas bei dem Druck π und e die Ladung eines Ions ist. Vergleicht man den durch die mittlere freie Weglänge und die gewöhnlich angenommene Geschwindigkeit der Moleküle ausgedrückten Diffusionskoeffizienten mit der Geschwindigkeit unter dem Einfluß einer durch dieselben Größen ausgedrückten elektrischen Kraft, so erhält man einen Wert, der nur halb so groß ist wie der oben angeführte. Der Vf. unterwirft die in Betracht kommenden Formeln einer eingehenden Prüfung und erhält Ausdrücke, aus denen sich die MAXWELLSchen, unabhängig von Annahmen über freie Weglänge etc. gemachten Bewegungsgleichungen unmittelbar ergeben. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 197—206. 23/2. [25/1.*] Oxford.)

BUGGE.

Paul Pascal, *Benutzung des magnetischen Feldes zur Konstitutionserforschung (XV)*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; C. 1911. I. 1540. 1541; vgl. auch S. 885.) Nachzutragen ist folgendes: Die Erniedrigung des Diamagnetismus folgt bei den anorganischen Chlorderivaten denselben Gesetzen, wie bei den organischen Chlorverbb. In der folgenden Tabelle bedeutet I. den gefundenen, II. den berechneten Wert, III. die Erniedrigung:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
PCl_3 . . .	660	902,5	242,5	SiCl_4	912	1049	137
PSCl_3 . . .	795	1058,5	263,5	SiBr_4	1303	1467	164
SbCl_3 . . .	1901	1405,5	504,5	SbCl_5	1207	1822,5	615,5
SbBr_3 . . .	1082	1734	652	SnCl_4	1201	1346,5	145,5
$\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$	1010	1116	106	SnBr_4	1554	1785,5	231,5
$\text{SiCl}_3 \cdot \text{SiCl}_3$	1436	1677	241	BCl_3	624	704,5	80,5

Die Erniedrigung (D) der spezifischen magnetischen Empfindlichkeit ist die gleiche für alle Halogene, welche an dasselbe, mehrwertige, zentrale Atom gebunden sind: $D = 0,2468 \cdot N \cdot 10^{-7}$; N ist eine ganze Zahl. Alle spezifischen magnetischen Empfindlichkeiten der diamagnetischen Elemente enthalten den gleichen Wert $0,2468 \cdot 10^{-7}$ als aliquoten Teilbetrag:

	Spezifische magnetische Empfindlichkeit:
Fluor	$-3,45 \cdot 10^{-7} = -(14 \times 0,2468 - 0,0050) 10^{-7}$
Chlor	$-5,91 = -(24 \times 0,2468 - 0,0132) 10^{-7}$
Brom	$-3,99 = -(16 \times 0,2468 - 0,0412) 10^{-7}$
Jod	$-3,66 = -(15 \times 0,2468 - 0,0420) 10^{-7}$
Sauerstoff	$-3,00 = -(12 \times 0,2468 - 0,0384) 10^{-7}$
Schwefel	$-4,87 = -(20 \times 0,2468 - 0,0660) 10^{-7}$
Phosphor	$-8,84 = -(37 \times 0,2468 - 0,0448) 10^{-7}$
Antimon	$-6,46 = -(26 \times 0,2468 - 0,0508) 10^{-7}$

	Spezifische magnetische Empfindlichkeit:	
<i>Bor</i>	—6,91	= —(28 × 0,2468 — 0,0004) 10 ⁻⁷
<i>Kohlenstoff</i>	—5,20	= —(21 × 0,2468 — 0,0172) 10 ⁻⁷
<i>Silicium</i>	—7,40	= —(30 × 0,2468 — 0,0040) 10 ⁻⁷
<i>Quecksilber</i>	—1,735	= —(7 × 0,2468 — 0,0070) 10 ⁻⁷

Die durch gewisse Äthylenbindungen hervorgerufene Erniedrigung des Diamagnetismus folgt übrigens denselben Gesetzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 201—6. 5/3. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte VIII. Das latente Bild IV.* (Vgl. S. 704.) Fortsetzung der ausführlichen Besprechungen der Theorien des latenten Bildes. (Journ. of Physical. Chem. 16. 89—125. Februar. CORNELL Univ.) MEYER.

A. Schuller, *Wie entsteht das „Weiß“ auf der Autochromplatte?* Die von FORSTER (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 291; C. 1911. I. 1674) beschriebenen Erscheinungen lassen sich zwanglos mit dem verschiedenen Zerstreungsvermögen der roten, grünen und blauen Rasterelemente erklären; es wurde dabei gefunden, daß die roten Elemente am stärksten, die grünen am schwächsten lichtzerstreuend wirken. Blau nimmt eine Mittelstellung ein. Weiter wurde festgestellt, daß diese Unterschiede im Brechungsvermögen, bezw. die dadurch bedingten Erscheinungen praktisch verschwinden, sobald eine genügend starke lichtzerstreuende Schicht mit dem Raster in innige Verb. kommt. Die Zerstreung u. ihre Verschiedenheit bei den einzelnen Körnern ist an sich ein Fehler, an dessen Beseitigung gearbeitet wird. Die neueren Autochromraster sind transparenter (zerstreuen weniger) und zeigen den charakteristischen grünroten Farbewechsel, der von der Verschiedenheit des Zerstreungsvermögens herrührt, in geringerem Maße und dementsprechend auch einen schwächeren Rotstich. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 368—73. Februar. Charlottenburg. Photochem. Lab. von R. RUTH.) BYK.

Alexander S. Russell, *Der Einfluß der Temperatur auf den radioactiven Zerfall.* Der Vf. untersuchte den Einfluß der Temp. auf die Zerfallsgeschwindigkeit und den Betrag der β - und γ -Aktivität der Radiumemanation, ihres aktiven Nd. und des Radiums C. In keinem Falle konnte ein derartiger Einfluß festgestellt werden. Radium B und Radium C (wahrscheinlich auch Radium A) können in zugeschmolzenen Quarzröhren bei einer Temp. von 650° vollständig verflüchtigt werden. Radium B ist schon bei gewöhnlicher Temp. etwas flüchtig. Alle vom Vf. und von anderen Autoren beobachteten scheinbaren Änderungen der β -Aktivität infolge Temperaturerhöhung lassen sich auf Änderungen in der Verteilung des Ra C in der Röhre zurückführen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 240—53. 28/2. [25/1.*] Glasgow. Univ.) BUGGE.

H. Geiger, *Über die Streuung der α -Teilchen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 83. 492; C. 1910. II. 69.) Die vom Vf. abgeleitete Gleichung für die Verteilung der gestreuten α -Teilchen liefert eine Kurve, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Der „wahrscheinlichste Streuwinkel“ nimmt bei dünnen Folien mit der Quadratwurzel der Dicke zu. Bei größerer Dicke wird die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen wahrscheinlichstem Streuwinkel u. Foliendicke wiedergibt, geradlinig, indem sie schließlich immer rascher ansteigt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 235—40. 28/2. [25/1.*] Manchester. Univ.) BUGGE.

Harry C. Jones und W. W. Strong, *Die Absorptionsspektren von vergleichsweise seltenen Salzen. Die Spektrophotographie gewisser chemischer Reaktionen und die Wirkung hoher Temperatur auf die Absorptionsspektren nichtwässriger Lösungen.* 35. Mitteilung (vgl. S. 545). Es wurden die Absorptionsspektren nachstehender verhältnismäßig seltener Salze photographiert und besprochen: *Neodymchlorid* in Wasser, in Methylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Äther; *Neodymnitrat* in Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton, Äthylacetat; *Neodymacetat* in Aceton, Formamid; *Uranylchlorid* in Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Äther, Methylacetat, Äthylacetat, Formamid; *Uranyl nitrat* in Propylalkohol, Aceton, Methylacetat; *Uranochlorid* in Propylalkohol, Isobutylalkohol, Methylacetat; *Gadoliniumchlorid* in W., in Äthylalkohol; *Dysprosiumchlorid* in W.; in Methylalkohol, Äthylalkohol; *Dysprosiumacetat* in W.; *Samariumchlorid* in W., in Methyl- und Äthylalkohol, in W. und Äthylalkohol; *Samariumnitrat* in W. Besonders die Dysprosium- und Samariumspektren haben wie die Neodymspektren scharfe, charakteristische Banden.

An chemischen Rkk. wurden spektrographisch besonders die Wrkg. oxydierender Mittel auf Uranosalze untersucht, so die Wrkg. von *Wasserstoffsperoxyd* auf *Uranochlorid* in W., in HCl, in AlCl_3 -Lsg., in konz. HNO_3 , in Essigsäure, Äthylalkohol, Glycerin, Methylalkohol, in Lsgg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in W. und Methylalkohol, in Äthylalkohol, in W., NaClO_4 in W. und HCl in verd. H_2SO_4 . Ebenso wurde untersucht die Wrkg. von H_2O_2 auf *Uranosulfat* und auf *Uranobromid*, die Wrkg. von *Salpetersäure* auf Lsgg. von *Uranochlorid* und *Uranoacetat*, außerdem aber die Reduktion von Uranylsalzen. Schließlich wurde der Einfluß der Temp. auf die Absorptionsspektren von *Neodymbromid*, *Neodymchlorid* und *Neodymnitrat*, *Erbiumchlorid*, *Uranylchlorid*, *Uranyl nitrat*, *Uranochlorid* in Lösungsmitteln, wie W., Aceton, Methylalkohol etc., untersucht und die Beschaffenheit von sauren *Neodym*-, *Urano*- und *Uranylsalzlsgg.* spektrographisch ermittelt.

Alle Einzelheiten der Untersuchungsergebnisse und ihrer Bewertung müssen im Original nachgelesen werden. Insonderheit gilt das auch für eine *Theorie der Absorptionsspektren*, welche annimmt, daß jedes charakteristische Absorptionsspektrum als Beweis für die Existenz eines Aggregates anzusehen ist, welches aus einem oder mehreren Molekülen oder Ionen des gel. Salzes u. einem oder mehreren Molekülen des Lösungsmittels besteht. (Amer. Chem. Journ. 47. 27—85. Januar. 126—79. Februar 1912. [Juni 1911.] JOHNS HOPKINS Univ.) LELMBACH.

M. Guéritot, *Entwurf einer Methode, welche das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase aus Volummessungen abzuleiten erlaubt.* Um das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck u. bei konstantem Volumen eines Gases zu bestimmen, wird dieses Gas einmal isotherm, ein zweites Mal adiabatisch kom-

primiert. Dann ist $\frac{C}{c} = \frac{1}{V_2} \cdot \frac{\Delta V_1}{\Delta P_2}$, wo sich die Indices 1 und 2 auf den

isothermen und den adiabatischen Vorgang beziehen. Vf. wendet zwei Ballons von 60 l Inhalt an, so daß $v_1 = v_2$ wird, und komprimiert den einen isotherm, den anderen adiabatisch um ein gleiches Stück. Der Ballon für die isotherme Kompression ist mit etwas Eisendraht versehen, um den Temp.-Ausgleich zu beschleunigen, u. steht durch ein Hahnrohr mit dem zweiten Ballon in Verbindung. Wird das Gas im zweiten Ballon diabatisch komprimiert, so wird zugleich automatisch der Hahn geöffnet, so daß sich der Druck in beiden Ballons ausgleichen kann, also $\Delta P_1 = \Delta P_2$ wird. Die hierbei eintretende Volumverschiebung wird durch ein

Differentialmanometer angegeben. Dann ist also $\frac{C}{c} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$. Verss. mit feuchter CO_2 -haltiger Luft ergaben den Wert 1,39₄, mit trockener CO_2 -freier Luft den Wert 1,40₈, mit trockener CO_2 , die 0,005 Teile Luft enthielt, den Wert 1,29₁. Die Methode soll für verschiedene Drucke u. Temp. benutzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 589—91. [20/2.*]) MEYER.

Marcelin, *Verdampfung von Flüssigkeiten, die in Gegenwart ihrer Dämpfe genügend stark überhitzt worden sind*. Verdampft eine Fl., an der Luft, so lehrt die Unters. nur etwas über die Diffusion der gesättigten Dampfschicht, welche auf der Fl. lagert. GERNEZ hatte daher bei der Unters. der *Verdampfungsgeschwindigkeiten* die Fl. nur mit ihrem eigenen Dampfe in Berührung gebracht, der überdies auf einen geringeren Druck, als der betreffenden Tension entsprach, gehalten wurde. Indessen gibt auch diese Methode keine richtigen Werte für die Verdampfungsgeschwindigkeiten, da die in der Zeiteinheit verdampfte Fl.-Menge nur von der Geschwindigkeit des Wärmezufusses an die Fl.-Oberfläche abhängt. Befindet sich die Fl. z. B. in sehr engen und dünnwandigen Röhren von Radius r , die in ein Bad von der Temp. T_B eintauchen und unter einem konstanten Drucke P stehen, so ist die Temp. an der Fl.-Oberfläche diesem Drucke entsprechend T_P , und die Verdampfungsgeschwindigkeit ergibt sich zu $v = \frac{M(T_B - T_P)}{r \cdot d \cdot L_p}$, wo d die Dichte, L_p die Verdampfungswärme der Fl., und M eine Konstante ist. Die Geschwindigkeit der Verdampfung hängt demnach von der Temp. des Bades ab und wächst zugleich mit dieser. Einige Verss. am Äther bestätigen diese Folgerung gut. Mißt man die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Fl. in zwei Röhren von derselben Wandstärke, aber von verschiedenem Radius r_1 und r_2 , so ist $v_1 \cdot r_1 = v_2 \cdot r_2$. Wenn die Dicke der Wände der Röhren zunimmt, so nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit ab. Ist die D u. die Verdampfungswärme einer Fl. bekannt, und kennt man von einer zweiten Fl. ebenfalls D u. L u. außerdem v , so kann man die Verdampfungsgeschwindigkeit der ersten Fl. für denselben App. unter denselben Versuchsbedingungen berechnen. Vf. schließt, daß man die wahren *Verdampfungs- u. Sublimationsgeschwindigkeiten* nur dann messen kann, wenn man sich auf solche Versuchsbedingungen beschränkt, unter denen sie verhältnismäßig langsam sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 587—89. [20/2.*]) MEYER.

Anorganische Chemie.

F. M. Jaeger und **J. B. Menke**, *Studien über Tellur. II. Verbindungen von Tellur und Jod*. (Teil I vgl. JAEGER, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 606; C. 1910. I. 1679.) Vf. bestimmten das *Schmelzdiagramm Jod-Tellur*. Es tritt nur ein (beim Schmelzen stark dissozierendes) *Tellurjodid*, TeJ_4 (metallglänzende Krystalle; F. 259°) auf. Eutektika [$\text{Te} + \text{TeJ}_4$] bei 165° und 41% Te; [$\text{TeJ}_4 + \text{J}$] bei 108° u. ca. 3% Te. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 695—700. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Groningen. Anorg. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. O. Rankine, *Über die inneren Reibungen des gasförmigen Chlors und Broms*. Der App., in welchem die inneren Reibungen der beiden Gase bei verschiedenen Temp. bestimmt werden sollen, bestand aus einem zylinderförmigen Glasgefäß, an welches eine Capillare von 1 m Länge und 0,2 mm Durchmesser angesetzt war. Die Bewegung der Gase wurde durch einen fallenden Hg-Tropfen bewirkt, der sich

in einer Röhre von bekanntem Durchmesser um ein bestimmtes Stück senkte. Diese Fallröhre war von der Capillare durch eine Glaskugel getrennt, die den Angriff des Hg durch die Br- und Cl-Dämpfe verhindern sollte. Die inneren Reibungen der beiden Gase wurden mit derjenigen der Luft unter denselben Versuchsbedingungen verglichen und dann auf absolute Werte umgerechnet.

Gas	Temp.	$\eta \cdot 10^4$ C. G. S.
Cl ₂	12,7°	1,297
Cl ₂	99,1°	1,688
Br ₂	98,7°	1,869

Aus den Werten für Chlor ergibt sich für C in der SUTHERLANDSchen Gleichung $\eta = K \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}}$ der Wert 325. Wie Vf. früher gefunden hat, ist für jedes Gas

der Quotient $\frac{T_c}{C}$, wenn T_c die kritische Temp. ist, gleich 1,14. Für Chlor ergibt sich der Wert 1,28. Da in der zweiten vom Vf. aufgefundenen Beziehung:

$$\frac{\eta_c^2}{A} = \text{konst.} = 3,93 \cdot 10^{-10}$$

die Reibung des Chlors und des Broms bei der kritischen Temp. nicht bekannt ist, so benutzt er statt der kritischen Temp. korrespondierende Temp. und erhält so

für $T = 0,6466 T_c$ beim Chlor den Wert $\frac{\eta^2}{A} = 4,19 \cdot 10^{-10}$, beim Brom $4,37 \cdot 10^{-10}$,

wenn A das At.-Gew. ist. Zum Schluß wird gezeigt, daß für solche Gase, bei

denen $\frac{C}{T_c} = \text{konst.}$ ist, auch $\frac{\eta}{\eta_c} = \text{konst.}$ ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 86. 162—68. 20/2. [25/1.*] University College London.)

MEYER.

D. Meneghini, *Über katalytische Oxydation des Ammoniaks*. I. Mitteilung. Nach einer Zusammenstellung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. über seine eigenen Verss. In einem Verbrennungsrohre wurde eine äußerst feine, elektrisch heizbare Platinspirale so montiert, daß das eintretende NH₃-Luftgemisch restlos darüber streichen mußte. Bestimmt wurden von dem NH₃-Luftgemisch vor dem Einleiten NH₃ u. O, ebenfalls nach der Einw. Es zeigte sich, daß erst bei Temp. über 310° eine Oxydation einsetzte, die mit Steigern der Temp. anwächst. (Gaz. chim. ital. 42. I. 126—34. 11/3. 1912. [6/10. 1911.] Padua. Chem.-technolog. Lab. der Univ.)

GRIMME.

A. Ferratini, *Über die Doppelsalze des Hydrazins*. Vf. gibt nach einer einleitenden Zusammenstellung der Literatur über Hydrazindoppelsalze zunächst folgende Methode zur Best. des Hydrazinstickstoffs: Als Zersetzungsgefäß dient ein langhalsiger Kolben von ca. 150 ccm Fassungsvermögen mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt das Rohr eines kleinen Hahntrichters, durch die andere ein Gasableitungsrohr. In den Kolben gibt man 0,1—0,2 g der in sd. W. event. unter Zusatz von einigen Tropfen verd. H₂SO₄ gel. Substanz. Das Gasableitungsrohr mündet in einem 80 cm langen mit Hg gefüllten und in einer Hg-Wanne montierten Eudiometer. Durch Erhitzen bis zum Sieden verdrängt man die Luft aus dem App., läßt etwas abkühlen und gibt dann durch den Hahntrichter eine sd. Lsg. von KJ hinzu und erhitzt bis zum Aufhören der Gasentw. An einer Reihe von Hydrazindoppelsalzen wird die Exaktheit der Methode bewiesen. — *Quecksilbersulfathydrazinsulfatdoppelsalz*, 3HgSO₄·(N₂H₄)₂·SO₄·2N₂H₄. Zu einer stark schwefelsauren h. Lsg. von Hydrazinsulfat gibt man in

kleinen Portionen frisch gefälltes, gelbes HgO . Einige Zeit in der Wärme unter Schütteln stehen lassen. Warme Lsg. abgießen und tropfenweise zugeben von einer Anschlammung von HgO in w. W. Plötzlich fällt ein weißer Nd. aus. Das nicht gel. HgO wird durch Zusatz von sd. Hydrazinsulfatlsg. in Lsg. gebracht. Nd. mit w. W. waschen und schnell absaugen. Die Verb. bildet ein weißes, amorphes Pulver, unl. in W., l. in W. + HCl . Durch Erwärmen auf 100° tritt keine Gewichtsverminderung auf. Die durch die Analyse bestimmte Formel $3\text{HgSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_6)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ ist ganz analog den beiden bekannten Quecksilbersulfatdoppelsalzen $3\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{HgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Doppelsalze des Cupro- und Cuprichlorids mit Hydrazinchlorhydrat. Frisch bereitetes CuCl läßt man mit einer k. gesättigten Lsg. von Hydrazinchlorhydrat reagieren. Kurze Zeit erwärmen, filtrieren. Aus der sauren Lsg. fallen beim Abkühlen glänzende hexagonale Krystalle aus. Wieder lösen durch Erwärmen und langsam abkühlen lassen. Silberglänzende, kleinste, hexagonale Blättchen, die sich sehr schnell bräunen. F. 170 — 172° . Sie entsprechen der Formel $3\text{CuCl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Als Nebenprod. erhält man weiße, nicht silbrig glänzende, sternförmig gruppierte Täfelchen, F. 129 — 130° , von der Zus. $\text{CuCl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Sie zersetzen sich leicht an der Luft, sind aber in der Mutterlauge aufbewahrt unbeschränkt haltbar. Wird die Mutterlauge obiger Verb. bei ganz geringer Wärme auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft, so fällt nach einigem Stehen an der Luft eine neue Verb. in prachtvoll blauen Prismen aus von der Zus. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. F. 87 — 88° . Läßt sich nicht reinigen, zers. sich beim Lösen in w. A., l. in k. A. unter Entweichen von N und in W. Läßt sich nur einige Tage unzers. aufbewahren, färbt sich an Luft bald schokoladenbraun. Beim Aufbewahren in seiner Mutterlauge spaltet sich nach einiger Zeit N ab, die blaue Farbe der Verb. geht dabei in Grün über. Aus 1 g der blauen Verb. wurden 0,6 g der grünen erhalten. Die Analyse ergab folgende Zus.: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grüne, gut ausgebildete hygroskopische Krystalle, F. 149 — 150° , swl. in W. A., Ä. und andere Lösungsmittel zersetzen es. — Bei den Verss. die analogen Doppelsalze von Hydrazinchlorhydrat u. Cuprichlorid darzustellen, fand stets erst Reduktion zu CuCl statt, sodann B. der oben beschriebenen Verb. — *Einw. von Hydrazinchlorhydrat und -bromhydrat auf Cupro- und Cupribromid.* Cuprobromid wurde mit gesättigter warmer Hydrazinchlorhydratlsg. geschüttelt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der gelben Lsg. rechteckige, irisierend glänzende Blättchen aus. F. 130 — 132° . Die Zus. entspricht der Formel $3\text{CuBr} \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Dieselbe Verb. entsteht durch analoges Behandeln von CuBr_2 . Beide Verb. lassen sich nicht reinigen, bräunen sich an der Luft unter teilweiser Zers., unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in w. verd. SS., konz. HNO_3 zers. sie energisch. Erwärmt man die mit HBr angesäuerte Lsg. kurze Zeit und kühlt dann ab, so fallen geringe Mengen nicht näher identifizierter Krystalle aus. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von viel 95% ig. A. eine Verb. in kleinen, glänzenden Blättchen, F. 160 — 162° , aus. Identifiziert als $3\text{CuBr} \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4\text{Br}$. In besserer Ausbeute entsteht die Verb. durch Erwärmen einer frisch bereiteten Lsg. von CuBr mit $\text{N}_2\text{H}_4\text{Br}$ auf 60° . Sintert bei 160° , F. 165 — 166° zu einer teigigen Fl., die sich bei Steigern der Temp. unter Explosion zers. — *Cuprocyanidhydrazincyaniddoppelsalz*, $2\text{Cu}(\text{CN}) \cdot \text{N}_2\text{H}_4(\text{CN})$. Erwärmen von $\text{Cu}(\text{CN})$ mit $\text{N}_2\text{H}_4(\text{CN})$ -Lsg. bis zur Lsg. tropfenweise Zugeben eine wss. Lsg. von $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Man erhält so einen Nd., der sich leicht unter Abspaltung von HCN zers. Möglichst schnell abfiltrieren, mit absol. A. waschen und im Vakuum trocknen. Körniges Pulver, F. 172 — 173° unter geringer Zers., unl. in A. und W., l. nach dem Ansäuern mit HCN . HNO_3 zers. rapid. NH_3 im Überschuß fällt die saure Lsg. Die wss. Lsg. mit KCN färbt sich auf Zusatz von NH_3 allmählich blau, N entweicht und eine Hydrazinfreie Verb. fällt aus.

Quecksilbercyanidhydrazinchlorhydratdoppelsalz, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. B. durch Erwärmen von gepulvertem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit einer wss.-alkoh. Lsg. von $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ auf 50° . HCN wird frei, nach einiger Zeit fällt die Verb. in weißen, luftbeständigen Krystallen aus. Beim Erwärmen auf 100° findet teilweise Zers. unter Entweichen von HCN statt. Sll. in W., unl. in A. und Ä. F. $174\text{--}175^\circ$ unter Zers. — *Hydrazinhyposulfit und seine Doppelsalze mit Silber-, Kupfer- und Bleihyposulfit*. *Hydrazinhyposulfit*, $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, bildet sich durch Umsetzen von Hydrazinsulfat mit Ba-Hyposulfit. Es läßt sich nicht krystallisiert darstellen, sondern bildet eine dicke, gummiartige Flüssigkeit, die circa 93% der reinen Verbindung enthält. — *Silberhyposulfit-hydrazinhyposulfitdoppelsalz*, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Frisch gefälltes AgCl wird mit einer frisch bereiteten Lsg. von Hydrazinhyposulfit ca. 20 Minuten lang unter beständigem Schütteln auf 60° erwärmt. Sehr schnell abfiltrieren und Lsg. im Dunkeln aufbewahren. Aus der hellbraunen Lsg. fallen geringe Mengen einer krystallinischen Verb. aus, die nach dem Abfiltrieren über H_2SO_4 getrocknet wird. Mutterlauge nochmals mit AgCl erwärmen. Man erhält so neue Portionen der Verb. Glänzende, rechteckige Krystalle, die sich bei 100° bräunen. F. 128 bis 129° , unl. in W., l. in NH_3 , HNO_3 zers. rapid. — *Bleihyposulfit-hydrazinhyposulfitdoppelsalz*, $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Behandelt man eine lauwarme wss. Lsg. von PbCl_2 mit Hydrazinhyposulfit, so fällt Bleihyposulfit aus. Durch einen großen Überschub des Hydrazinsalzes kann man den größten Teil des Bleihyposulfits wieder in Lsg. bringen. Lauwarmes Filtrat mit A. fällen. Silberigglänzende, rechteckige Blättchen, die unter Bräunung bei ca. 100° erweichen, F. $122\text{--}123^\circ$ zu einer braunen Fl. Unl. in W. u. A., l. in stark verd. HCl u. HNO_3 . Rauchende HNO_3 zers. es unter Abscheidung von Bleisulfat. — *Kupferhyposulfit-hydrazinhyposulfitdoppelsalz*, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. B. durch langandauerndes Schütteln von CuCl mit Hydrazinhyposulfitlsg. Grauweisse M., die bei 150° noch nicht schm., unl. in W., l. in NH_3 und verd. SS., HNO_3 zers. es rapid.

Einw. von Hydrazinchlorhydrat auf die Chlorverbb. des Arsens, Antimons und Wismuts. Läßt man $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ auf die Trichlorverbb. des As, Sb und Bi einwirken, so sieht man, daß das Verbindungsvermögen mit ansteigendem At.-Gew. zunimmt. Wohl ausgeprägte Verbb. der Formel $\text{RCl}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ ließen sich nur beim Sb u. Bi herstellen, während sich die entsprechende Verb. mit As selbst nicht in absol. alkoh. Lsg. isolieren ließ. Kocht man $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ und AsCl_3 mit 95%ig. A., so erhält man beim Abkühlen der Lsg. ein weißes, rosettenartig gruppiertes, krystallinisches Prod. Jedoch schwankte die Zus. bei jeder Darst. in so weiten Grenzen, daß von einer Analyse abgesehen wurde. — *Antimontrichloridhydrazinchlorhydratdoppelsalz*, $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. B. durch Einw. einer gesättigten alkoh. Hydrazinchlorhydratlsg. in der Wärme auf die gesättigte absol. alkoh. SbCl_3 -Lsg. oder durch Erhitzen einer 2–3%ig. Lsg. von SbCl_5 mit einem Überschub von $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Aus dem Filtrat scheidet sich die Verb. bald in silberigglänzenden Krystallen aus, die mit absol. A. und mit Ä. ausgewaschen werden. Wird durch W. zerlegt in seine Komponenten. L. in stark salzsaurem W., weniger l. in HNO_3 , fällt aus den Lsgg. beim Verdünnen mit viel W. aus. Verflüssigt sich an der Luft. — *Wismuttrichloridhydrazinchlorhydratdoppelsalz*, $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$. B. durch Erhitzen von wasserfreiem BiCl_3 in absol. alkoh. Lsg. mit einer heißgesättigten $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ -Lsg. in A. Die Verb. scheidet sich bald krystallinisch aus. Abfiltrieren, Waschen mit absol. A., dann mit wasserfreiem Ä. Weiße, krystallwasserfreie Krystalle, l. in sauren Fl., die Lsgg. werden durch viel W. vollständig ausgefällt. Erweicht über 100° zu einer dicken Paste, F. unter Zers. 222° .

Einw. von Hydrazinchlorhydrat und -bromhydrat auf die Chloride und Bromide des Nickels und Kobalts. Die genannten Chloride und Bromide wurden mit Hydrazinchlorhydrat oder -bromhydrat in wss. Lsg. behandelt, und zwar 1 Mol. Metall-

verb. mit 2 Mol. Hydrazinsalz. Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Auftreten von HCl-, resp. HBr-Dämpfen, jedoch fielen die gewünschten Verbb. nicht aus. Eindampfen zur Trockne, Pulvern und Digerieren mit 94%ig. A., Filtrieren u. mit A. auswaschen. Unlösliches mit 94%ig. A. kochen. Von den Ni-Verbb. blieb ein großer Teil ungel., während die Co-Verbb. fast vollständig in Lsg. gingen. Aus den alkoh. Lsgg. fielen die Verbb. wieder aus und wurden zugleich mit den ersten analysiert. — *Kobaltchlorürhydrazinchlorhydratdoppelsalz*. Das blaue Rohprod. wurde mit 94%ig. A. gekocht. Ein Teil blieb ungel., aus der blauen alkoh. Lsg. fällt beim Abkühlen ein Gemisch zweier Verbb. aus, die eine in sternförmig gruppierten Nadelchen, die andere in sehr kleinen Prismen. Beide ließen sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen, so daß sie zur Analyse mit der Pinzette auseinander gesucht werden mußten. Man erhält so weinrote und violette Krystalle. Die weinrote Verb. ist etwas weniger l. in A. wie die violette, in W. sl., zers. sich nicht an der Luft, verliert bei 120° Krystallwasser, färbt sich dabei violett, F. 213—215° unter Zers. zu einer violetten Fl. Entspricht seiner Zus. nach der Formel $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Die violette Verb. bildet prismatische Nadeln, l. in W., in gleichen Teilen A. F. 221—223° unter Zers. Seine Zus. entspricht ungefähr der Formel $2\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. — *Kobaltbromür und Hydrazinbromhydrat*. Arbeitsweise wie bei den Chlorverbb. Einengen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temp. Man erhält beim Abkühlen krystallinische Verbb., die sich der Zus. $2\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ nähern. Durch fraktionierte Krystallisation ließ sich daraus eine Verb. vom F. 212—213° isolieren. Bei einer zweiten Darst. wurde so eine Fraktion vom F. 200—202° erhalten. Beide sind dunkelviolett, sl. in W., werden durch w. A. etwas zers. u. ließen sich nicht reinigen. Beider Zus. entspricht ungefähr vorstehender Formel.

Nickelchlorür und Hydrazinchlorhydrat. Beim Behandeln des Rohprod. mit 94%ig. A. bleibt ein Teil ungel., der als $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ identifiziert wurde. Aus der konz. alkoh. Lsg. fällt in geringen Mengen eine smaragdgrüne Verb. aus, die bei 250° noch nicht schmilzt. Sl. in W., wird durch k. A. nicht angegriffen, beim Erwärmen mit A. auf 80° findet Zers. statt unter B. von $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$. Die Verb. war nicht analysenrein herzustellen, sie scheint nach den Analysenzahlen ein Gemisch von $2\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu sein. Aus der wss.-alkoh. Lsg. (ca. 80%) fiel nach längerem Stehen eine smaragdgrüne, krystallinische Substanz, sl. in W., zl. in w. A. Seine Zus. nähert sich der Formel $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — *Nickelbromür und Hydrazinbromhydrat*. Digerieren des Rohprod. mit 94%ig. A., filtrieren, Rückstand mit A. (94%ig.) waschen. Identifiziert als $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$. Die alkoh. Lsg. wurde bei möglichst niedriger Temp. auf die Hälfte eingengt, beim Abkühlen fällt eine gelbgrüne Substanz aus. Über H_2SO_4 getrocknet grünelbes Krystallpulver, sl. in W., verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt noch nicht bei 250°. Die Analyse ergab die Formel $2\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Einw. von Hydrazinchlorhydrat auf die Chloride des Eisens und Mangans. Läßt man $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ mit FeCl_3 in wss. Lsg. reagieren, so findet Reduktion zu FeCl_2 statt. Die gleiche Rk. tritt mit MnCl_2 ein. Eindampfen der Lsgg. zur Trockne, Ausziehen mit 95%ig. w. A., sodann Kochen mit 95%ig. A., aus dem Filtrat fallen beim Abkühlen die diesbezüglichen Doppelsalze des $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ u. FeCl_2 , resp. MnCl_2 , aus. — *Eisenchlorürhydrazinchlorhydratdoppelsalz*, $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Beim Abkühlen der alkoh. Lsg. erhält man Abscheidung von Krystallen, durch Einengen der Mutterlauge wurden noch 2 krystallinische Fraktionen erhalten, der Rest bildete ein Öl, welches bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Fraktion 2 u. 3 entsprechen obiger Formel. Graue, prismatische, luftbeständige Nadelchen, l. in A. unter teilweiser Zers., sl. in W. — *Manganchlorürhydrazinchlorhydratdoppelsalz*,

$MnCl_2 \cdot 3N_2H_5Cl$. Beim Einengen der alkoh. Lsg. erhält man ein weißes, krystallinisches Prod., F. 238—242°, welches in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte, eine vom F. 238—240° und eine vom F. 239—241°. Beide sind wl. in k. A., l. in w. A. unter teilweiser Zers., sl. in W. Beide entsprechen nach ihren Analysenzahlen obiger Formel.

Einw. von Hydrazinbromhydrat und -jodhydrat auf die Brom- und Jodverb. des Quecksilbers, des Cadmiums und des Zinks. Die entsprechenden Doppelsalze bilden sich durch Einw. der Metallsalzlsgg. auf die Hydrazinsalzlsgg. in W. in der Kälte. — *Quecksilberjodidhydrazinjodhydratdoppelsalz*, $HgJ_2 \cdot 2N_2H_5J \cdot H_2O$. B. durch Einw. einer konz. N_2H_5J -Lsg. auf fein gepulvertes HgJ_2 . Es entsteht eine goldgelbe Lsg., nach zweitägigem Stehen beginnt Krystallisation. Große, gelblichweiße Tafeln, hygroskopisch, zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung von HgJ_2 . Sehr schwer zu reinigen wegen seiner eminent leichten Löslichkeit. Nach dem Filtrieren waschen mit abs. A. und Ä., und trocknen im Vakuum. F. 92—93° zu einer dunkelgelben Fl., nach dem Wiedererstarren F. 152—153° zu einer braunen Fl. unter Zers. Sl. in W., A., Aceton und Essigäther, unl. in Ä., durch konz. HNO_3 wird es rapid zersetzt. Läßt man N_2H_5J mit dem Doppelsalz $CuJ \cdot HgJ_2$ reagieren, so bildet sich die eben beschriebene Verb. unter Abscheidung von CuJ . — *Quecksilberbromidhydrazinbromhydratdoppelsalz*, $HgBr_2 \cdot 2N_2H_5Br \cdot H_2O$. B. analog dem Joddoppelsalze. Weiße Prismen, sl. in W., l. in A. und Aceton, wl. in Essigäther, unl. in Alkohol, F. 72—74° zu einer Fl., die sich über 150° zersetzt. — *Zinkjodidhydrazinjodhydratdoppelsalz*, $ZnJ_2 \cdot 2N_2H_5J \cdot \frac{1}{2}H_2O$. B. wie bei vorstehenden Verb. Rhombische Tafeln, die sich an der Luft grünlich färben. Sl. in W., l. in A., Aceton u. Essigäther, unl. in trockenem Ä. — *Zinkbromidhydrazinbromhydratdoppelsalz*, $ZnBr_2 \cdot 2N_2H_5Br \cdot H_2O$. Erhitzen von $ZnBr_2$ u. N_2H_5Br in wss. Lsg. auf dem Wasserbade, abdampfen, aufnehmen in absol. A. Es geht fast alles in Lsg. Aus der alkoh. Lsg. fällt nach einigen Tagen die Verb. in rhombischen Tafeln aus. F. 66—68° zu einer gelben Fl. ohne Zers., sl. in W., l. in A. und Aceton, wl. in Essigäther. — *Cadmiumjodidhydrazinjodhydratdoppelsalz*, $CdJ_2 \cdot 2N_2H_5J$. Lange Prismen, die bei 140° sintern, F. 158—159° zu einer gelben Fl. unter Zers. — Durch Einw. von $CdBr_2$ auf N_2H_5Br wurden 2 Verb. erhalten, die eine vom F. 169—170° hat wahrscheinlich die Zus. $CdBr_2 \cdot 3N_2H_5Br$, über die Zus. der anderen läßt sich zurzeit noch nichts sagen. (Gazz. chim. ital. 42. I. 138—78. 11/3. 1912 [29/9. 1911.] Pavia. Allgem. chem. Lab. des technischen Instituts zu Messina.) GRIMME.

Heinrich Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. Im Bereiche $\lambda = 7000$ bis $\lambda = 3300$ Angströmeinheiten wurde mit Prismenkamera und Gitter bei einer Reihe von Metallen der Bogen untersucht (*Kupfer, Silber, Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium u. Zinn*). In der Regel ist die Emission an beiden Polen verstärkt; sie nimmt ab nach der Mitte des Bogens und von der Achse zur Peripherie. Gewöhnlich ist die Emission an einem Pole stärker als an dem anderen; dieser Pol kann bei verschiedenen Metallen sowohl der positive, als der negative sein. Es treten niemals Hohlflammen auf. Der Kern des Bogens hat die stärkste Emission. In einzelnen, aber nicht in allen Fällen zerfällt der Bogen in zwei Flammen, die sich in der Mitte berühren. Die Flammenbilder der stärkeren, längsten Linien sind die größten, die der schwächeren die kleinsten. Die Größe der Flammenbilder verschiedener Serien richtet sich nach der Intensität. Flammenbilder von Banden sind in der Regel schwächer als an den Elektroden, stärker in der Mitte. Die Beobachtungen der Hohlflammen sind durch Eigentümlichkeiten des Kohlebogens zu erklären. Die bisherigen Erklärungsverss. liefern nur ein allgemeines Bild der Erscheinungen, eine Entscheidung zwischen ihnen ließ sich nicht treffen. Die che-

mischen Vorgänge im Bogen verdienen größere Beachtung, als ihnen bisher zuteil geworden ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 374 bis 432. Februar/März. Münster i/W. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

F. M. Jaeger, *Über einen bemerkenswerten Fall von Isopolymorphie bei den Salzen der Alkalimetalle.* (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 242—56. — C. 1911. II. 1852.) ETZOLD.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 2. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Alkalijodide in wässriger Lösung.* (Vgl. S. 776.) Der Vf. untersuchte die Einw. der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Jodkalium und Jodnatrium in neutralen und sauren Lsgg. verschiedener Konzentration. In beiden Fällen ergab sich der Einfluß der Bestrahlung beim Jodkalium größer als beim Jodnatrium. Es zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit wachsender Salzkonzentration wächst, aber weit weniger, als der letzteren entspricht, ganz analog wie bei der Einw. von ultraviolettem Licht. Durch Zusatz geringer Säuremengen wird die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht; von einer bestimmten Säurekonzentration an erfolgt ihre Steigerung nur noch langsam. Wie bei der Zers. von H_2O_2 wächst auch im Falle der Jodide die Wrkg. mit wachsender Stärke des Radiumpräparates, jedoch langsamer als letztere. Bei 25° wurde bei neutralen, n. KJ-Lsgg. nach etwa einem Tage eine etwas kleinere Zers. gefunden als bei 12° und bei 7°. Bezüglich des Mechanismus der Rk. ergab sich als wahrscheinlich, daß die Hauptreaktion in einer direkten Einw. der Strahlen auf die nicht dissoziierten Jodalkalmoleküle besteht. (Monatshefte f. Chemie 33. 71—98. 29/2. 1912. [19/10. 1911.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Alcan Hirsch, *Die Darstellung und die Eigenschaften des Cermetalls.* Gemischte Oxide der seltenen Erden, hergestellt durch Calcinieren der bei der Extraktion von Thor und Cer aus Monazitsand als Nebenprod. erhaltenen Oxalate, dienen zur Herst. von reinem Cer. Der beste Erfolg wurde durch Elektrolyse von reinem, wasserfreiem Cerchlorür in einer eigens dazu konstruierten Zelle erzielt. Das erhaltene Cermetall enthielt noch ca. 2% Verunreinigungen von Oxyd und Carbide, die durch Amalgamation entfernt werden. Das 98%ige Metall hat ein At.-Gew. von 140,25; D.²⁵ 6,92; F. 635°. Härte, bezogen auf normalen Stahl, ist 100, auf gewalzte Oberfläche 25,9, auf frischgeschnittener 9,5. Das Metall ist schmiegsam und läßt sich zu Blech von 0,015 mm walzen, das Blech kann leicht geschnitten werden und läßt sich gut mit Maschinen bearbeiten. Der spezifische elektrische Widerstand einer Probe von 93,6% Ce und 4,5% Fe betrug 71,6 Mikrohm pro ccm. Reines Cer ist schwach, aber deutlich paramagnetisch; spezifische Wärme von 20—100° 0,0524. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine ziemlich große. Die Oxydationswärme beträgt 1740 Cal.

Legierungen. Vf. hat Legierungen von Cer mit Ag, Au, Pt, Cu, Sn, As, C, Si, S, Se, Te, Tb, Ca, Na, Al, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe, Ni, W., Hg und Mg dargestellt und näher untersucht, der Cergehalt betrug meist 70%. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 880—96. November [September*] 1911; 4. 65—66. Jan. 1912. [6/12. 1911.] Brooklyn.) STEINHORST.

D. Meneghini, *Oxydation von Chromsalzen durch Silberoxyd.* Die Umwandlung von Salzen des Chromsesquioxids in Salze der Chromsäure läßt sich leicht durch zahlreiche starke Oxydationsmittel bewerkstelligen. Kocht man Chromhydroxyd mit Ag_2O und Alkali, so bildet sich Alkalichromat. Diese Rk. läßt sich mit Vorteil zur Trennung von Cr von den anderen Metallen der 3. Gruppe benutzen, indem

man nach Entfernung der 2. Gruppe eine kleine Menge des Nd. mit wenig HNO_3 kocht, etwas AgNO_3 zugibt und dann in geringem Überschuß alkalisiert. Man erhält einen sich schnell absetzenden schwarzen Nd. von Ag_2O , die überstehende Lsg. ist gelb gefärbt durch B. von Alkalichromat. Die Rk. läßt sich leicht zu einer quantitativen gestalten, entweder durch Reduktion der gelben Lsg. mit A., Fällern mit NH_3 und wägen als Sesquioxyd oder durch Versetzen der mit HCl angesäuerten Lsg. mit KJ und Titrieren des überschüssigen Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Beide Methoden sind an Beispielen erläutert. Die Genauigkeit der Resultate ist ausgezeichnet. (Gazz. chim. ital. 42. I. 134—38. 11/3. 1912 [6/10. 1911.] Padua. Chem.-technol. Lab. der Univ.) GRIMME.

G. Charpy und S. Bonnerot, Über die Durchlässigkeit des Eisens für Wasserstoff. In einer von dem betreffenden Gas durchströmten Porzellanröhre, die im elektrischen Ofen beliebig hoch erhitzt werden konnte, befand sich eine Röhre aus weichem Stahl, die evakuiert wurde. Es ergab sich, daß reiner N bei Temp. bis zu 800° die 0,5—3 mm dicken Wandungen der eisernen Röhre bei inneren Drucken von weniger als 0,1 mm nicht zu durchdringen vermochte, während H dieselben leicht passierte. Die Schnelligkeit, mit welcher der H die Wandungen der eisernen Röhre durchdrang, hing ab von der Dicke der Wandung und vor allem von der Temp., solange der Druck innerhalb und außerhalb der eisernen Röhre nicht der gleiche war. Unterhalb 325° war eine Osmose so gut wie nicht vorhanden.

Die Osmose des naszierenden H in der Kälte unterscheidet sich von der oben beschriebenen wesentlich dadurch, daß sie nicht umkehrbar ist. Vf. führten ihre Verss. in der Weise aus, daß sie die Membran als negative Elektrode in einem Voltmeter unter Verwendung von reiner Natronlauge als Elektrolyten benutzten. Es ergab sich, daß die Osmose bei Eisen und Stahl von verschiedenen Sorten, nicht aber bei Kupfer stattfindet, aber nur dann, wenn der H sich auf der Membran selbst entwickelt. Die Schnelligkeit, mit welcher der H das Fe passiert, schwankt mit der Dicke der Membran und der Natur des Metalles; auch der innere Druck scheint diese Schnelligkeit zu verlangsamen. Bemerkenswert ist vor allem, daß die Osmose sich auch bei relativ erheblichen inneren Drucken fortsetzt. Bei dem bisher beobachteten Höchstdruck von 14 Atm. hatte die Osmose noch nicht ihr Ende erreicht. Diese verschiedenen Resultate scheinen im Einklang zu stehen mit der Hypothese von der B. einer Lsg. von H in Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 592—94. [26/2.*]) DÜSTERBEHN.

G. D. Kratz, Kolloidales Ferrioxyd. Nach einer älteren Vorschrift von L. P. WRIGHT (Journ. Chem. Soc. London 43. 156) erhält man *kolloidales Eisenhydroxyd*, wenn man eine Lsg. von FeCl_3 langsam unter Umrühren zu überschüssigem Ammoniak gibt, auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne eindampft u. den Rückstand mit W. aufnimmt. Eine Nachprüfung dieser Methode führt zu folgenden Ergänzungen. Der Rückstand nach dem Eindampfen darf nicht mit W. einfach aufgenommen werden, sondern muß mit kochendem W. zur Entfernung des noch vorhandenen, koagulierenden Salmiaks ausgewaschen werden. Ist der Salmiak entfernt, beginnt das Eisenoxyd kolloidal durch das Filter hindurchzulaufen. Läßt man ferner die Lsgg. von FeCl_3 und NH_3 vor dem Eindampfen eine Woche lang stehen, so erhält man kein Kolloid mehr. Die WRIGHTsche Methode liefert zwar keine konz. Lsgg., erspart aber dafür die Dialyse und das Auswaschen gelatinöser Ndd. (Journ. of Physical Chem. 16. 126—30. Febr. CORNELL Univ.) MEYER.

F. A. H. Schreinemakers und J. J. B. Deuss, Über das System Wasser-Alkohol-Manganosulfat. System $\text{H}_2\text{O}-\text{MnSO}_4$, vgl. COTTRELL (Journ. of Physical

Chem. 4. 637; C. 1901. I. 87). MnSO_4 ist in absol. A. so gut wie unl. Im ternären System können als Bodenkörper MnSO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, bezw. Eis auftreten, während die Lsgg. zwischen 5,3 und 34,5° ein Entmischungsgebiet (bei Berührung je nach der Temp. mit $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zeigen. Vf. diskutieren (Zahlen sind nicht mitgeteilt) schematisch die im Entmischungsgebiet auftretenden Erscheinungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 933—36. 8/2. [27/1.*]) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Wilhelm Manchot, *Zur Kenntnis der Körper mit dreifacher Bindung.* (Nach Verss. von **John Charles Withers** und **Heinrich Oltrogge**.) Im Anschluß an seine früheren Veröffentlichungen über die dissoziablen Verb. des Stickoxyds, Kohlenoxyds u. Äthylens mit Metallsalzen (vgl. LIEBIGS Ann. 375. 308; C. 1910. II. 1282) hat Vf. jetzt auch das Acetylen untersucht. In den Acetylenen ist bekanntlich der an die Acetylenkohlenstoffe gebundene Wasserstoff durch Metall substituierbar. Ganz verschieden von diesen Acetylenen sind die Anlagerungsverbb., welche aus Acetylen mit Metallsalzen entstehen. Für diese letzteren Additionsrkk. des Acetylens sind die Prodd. der primären Rk. noch nicht sicher bekannt. Vf. hat nun nachgewiesen, daß *Acetylen* und *Kupferchlorür* bei niedriger Kupferkonzentration in Lsg. zunächst eine *Additionsverb.* C_2H_2 , CuCl bildet. Bei starker CuCl -Konzentration erzeugt aber überschüssiges CuCl mit der primären Verb. eine kleine Menge der *Verb.* C_2H_2 , 2CuCl . Letztere ist schwerer l. als die primäre Verb. und scheidet sich aus. Hierdurch wird unter Verschiebung des Gleichgewichtes: $2(\text{C}_2\text{H}_2, \text{CuCl}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2, 2\text{CuCl}$ weitere Umwandlung u. Rückentw. von Acetylen bewirkt. Die Fähigkeit, 2 Mol. CuCl anzulagern, zeigt den stärker ungesättigten Charakter des Acetylens im Vergleich zu Kohlenoxyd u. Äthylen und seine Ähnlichkeit mit dem Stickoxyd. Das gleiche Verhältnis zeigt sich auch darin, daß für die Rk. des Acetylens mit dem Kupferchlorür die Ggw. von W. nicht notwendig ist, sondern daß sie auch in absol. A. prompt eintritt. Bei Ggw. von W. oder stark verd. Salzsäure tritt hier ein neuer sekundärer Prozeß ein, die B. der dunkelvioletten *Verb.* C_2Cu_2 , CuCl , H_2O .

Substituierte Acetylene, wie *Phenylacetylen*, verhalten sich dem einfachen Acetylen analog. Sie liefern bei Abwesenheit von W. ein primäres Additionsprod. mit 1 Mol. CuCl , das durch W. oder Ammoniak in ein gefärbtes Salz umgewandelt wird, in dem Wasserstoff durch Metall ersetzt ist (R:C:C:Cu). Die Bedingung für den Eintritt der Substitution ist demnach die primäre Anlagerung der reagierenden Stoffe. Die Substitution erscheint also ebenso wie die Oxydation als Effekt der Umwandlung eines primären Additionsprod.

Man hätte erwarten dürfen, daß Substanzen mit zwei Acetylenbindungen besonders zur B. additioneller Verb. dieser Art befähigt sein würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Weder *Diphenyldiacetylen*, noch dessen Bismethoxyderivat zeigen die Fähigkeit, additionelle Verb. mit CuCl zu bilden. Vf. hat daher versucht, ob die Ggw. wenigstens eines Wasserstoffatoms an der Acetylenbindung für die B. dieser Anlagerungsprodd. erforderlich ist. Dies ist aber nicht der Fall, indem gewisse beiderseitig substituierte Acetylene prompt addieren, u. zwar scheint es, daß der ungesättigte Zustand des Gesamtmoleküls dann nicht herabgesetzt wird, wenn der Substituent selbst einen ungesättigten Charakter besitzt.

Man kommt somit zu dem Schluß, daß der Sättigungszustand der Substanzen mit dreifacher Bindung mit der Natur der an die dreifache Bindung geknüpften Gruppen von Fall zu Fall wechselt, d. h. nicht derart, daß die Substituenten selber

für sich betrachtet zueinander in einem Gegensatz stehen, sondern daß bei dem Eintritt eines Substituenten ein von Fall zu Fall wechselnder Sättigungszustand des Gesamtmoleküls aus den Wrkgg. der Atome aufeinander resultiert. Es braucht somit keineswegs jeder Substituent, der für sich betrachtet ungesättigt ist, den ungesättigten Gesamtzustand des Moleküls in jedem Falle zu verstärken. So erhöht eine zur ersten Acetylenbindung hinzutretende zweite Acetylenbindung das Additionsvermögen des Moleküls nicht nur nicht, sondern setzt es im Gegenteil herab.

Experimenteller Teil. I. Über die Cuproverbindungen des Acetylens. (Bearbeitet von J. C. Withers.) Absorptionsverss., die sich im Referat nicht genau beschreiben lassen, zeigen, daß *Acetylen* mit Kupferchlorür bei niedriger Kupferkonzentration zunächst eine Verb. $C_2H_2, CuCl$ bildet, die bei Ggw. von W. nur in Lsg. erhalten wurde. In absol. A. wurde diese Verb. anscheinend in weißen Krystallen gewonnen. Bei Ggw. von Salzsäure fällt die dunkelviolette Verb. $C_2Cu_2, CuCl, H_2O$ aus, die auch in trockenem Zustande ziemlich beständig ist. Dunkelviolette Pulver. Verpufft in der offenen Flamme nur sehr schwach. Liefert mit wss. NH_3 Acetylenkupfer, mit HCl Acetylen. Bei höherer Cu-Konzentration liefert Acetylen mit $CuCl$ die weiße Verb. $C_2H_2, 2CuCl$. Lange, weiße Prismen.

II. Über Phenylacetylene und -diacetylene. (Bearbeitet von J. C. Withers und H. Oltrogge.) *Phenylacetylen*. Darst. Aus ω -Bromstyrol durch 3-stdg. Erhitzen auf 125–130°. Gibt mit Kupferchlorür die Verb. $C_6H_5 \cdot C \equiv CH, CuCl$. Weiße Prismen. Verpufft nicht. Liefert mit W. gelbes Phenylacetylenkupfer. — *p-Methoxyzimtsäure*. Darst. Aus Anisaldehyd, Malonsäure und alkoh. NH_3 . — *p-Methoxyzimtsäuredibromid*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Nadelchen aus Ä. + Lg. F. 160°, ll. in A. und Ä. — *p-Methoxy- ω -bromstyrol*, $C_9H_9OBr = CH_3OC_6H_4 \cdot CH : CHBr$. Aus vorstehendem Dibromid beim Erhitzen mit 100%ig. Sodalsg. Kp.₁₂ 145–147°. Weiße Schuppen aus verd. A. F. 55–56°. — *p-Methoxyphenylacetylen*, $C_9H_8O = CH_3OC_6H_4 \cdot C : CH$. Aus Methoxybromstyrol mit A. und KOH bei 125–130°. Kp.₁₅ 96–98°. Kp.₁₁ 87–91°. Nadeln. F. 26–27°. Liefert mit Kupferchlorür die Verb. $C_9H_8O, CuCl$, bei Ggw. von wss. NH_3 das betreffende Acetylenkupfer. — $C_9H_7OCu = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot Cu$. Gelber Nd. Verpufft beim Erhitzen nicht. — $C_9H_8O, CuCl$. Farblose Nadelbüschel. — *p-Methoxyphenylbenzoylacetylen*, $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Methoxyphenylacetylenatrium und Benzoylchlorid. Kp._{12,5} 200–220°. Krystalle aus Ä. + Lg. F. 81°. Reagiert nicht mit $CuCl$. Addiert Brom. — *p-Methoxyphenylbenzoylacetylendibromid*, $C_{16}H_{12}O_3Br_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus Ä. + PAe. F. 90°.

Methylen-3,4-dioxyzimtsäure. Darst. Aus Piperonal u. Malonsäure. — *Methylen-3,4-dioxy- ω -bromstyrol*. Aus Methylendioxyzimtsäuredibromid mit Sodalsg. Kp.₂₀ 146–150°. Weiße Nadelchen aus Methylalkohol. F. 59°. — *Methylen-3,4-dioxyphenylacetylen*, $C_9H_8O_2 = CH_2O_2C_6H_3 \cdot C : CH$. Aus vorstehender Verb. mit KOH und A. bei 120°. Kp.₂₀ 118–125°. Farblose, stark lichtbrechende Fl. Addiert 1 Mol. $CuCl$. — $C_9H_8O_2, CuCl$. Farblose Nadeln. — $C_9H_8O_2Cu$. Hellgelb, nicht explosiv. Verbrennt beim Erhitzen lebhaft. — *Bis-p-methoxyphenyldiacetylen*, $C_8H_4O_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : C)_2$. Aus der Cu-Verb. des p-Methoxyphenylacetylens in konz. alkoh. NH_3 beim Schütteln mit Sauerstoff. Weiße Nadeln aus A. F. 143°. Addiert kein Kupferchlorür. — *Bis-Methylen-3,4-dioxyphenyldiacetylen*, $C_8H_4O_4 = (CH_2O_2C_6H_3 \cdot C : C)_2$. Aus der Cu-Verb. des Methylendioxyphenylacetylens durch Schütteln mit Sauerstoff und alkoh. NH_3 . Farblose Platten aus absol. A. F. 197°. Addiert kein $CuCl$. — *Diphenyldiacetylen*. Aus dem Cu-Salz des Phenylacetylens mit Sauerstoff. Weiße Nadeln. F. 88°. Addiert kein $CuCl$. — *Phenylallylen*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_3$. Kp.₁₇ 76°. Addiert kein $CuCl$. — *Jodphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C : CJ$. Kp.₁₆ 115–117°. Addiert $CuCl$. — $CuCl$ -Verb. Kleine

spitze Nadeln. — Bromphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C : CBr$. Kp.₁₄ 95—100°. Addiert CuCl. — CuCl-Verb. Fläche Rhomben. — Phenylpropionsäureäthylester reagiert nicht mit CuCl. — Phenylpropionsäureamid und Phenylpropionsäurenitril addieren beide CuCl. Phenylpropionsäurenitril liefert mit Brom in Chlf. Phenylpropionsäurenitrildibromid, $C_6H_5NBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CN$. Kp.₂₂ 122°. — Propionsäure, $CH : C \cdot CO_2H$, addiert CuCl. Bei dem Äthylester war das Ergebnis unsicher. (LIEBIGS Ann. 387. 257—93. 1/3. 1912. [1/12. 1911.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

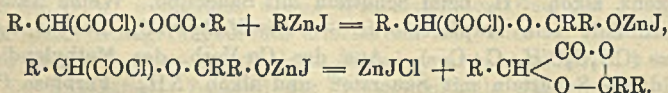
J. P. Kuenen, *Untersuchungen über die Mischbarkeit von Flüssigkeiten*. Bei Herst. auf verschiedenen Wegen fand Vf. für das *n. Butan* verschiedene Konstanten. Durch Elektrolyse aus Natriumpropionat erhält man unreine Prodd. (kritische Temp. 158,5° und [Kp. —1,7°] 145,5° gefunden); bei Herst. nach LEBEAU mit Na, in fl. NH₃ gelöst (Sorte a), kritische Temp. 148,7°, kritischer Druck 39; bei Herst. nach GRIGNARD mit Mg (Sorte b) kritische Temp. 150,8°, kritischer Druck 37,5, Kp. —0,1°. Folgende kritische Endpunkte (kritische Punkte in der Mischbarkeit) wurden bestimmt: Methylalkohol + Isopentan 10,5°; Methylalkohol + *n. Pentan* 19,4°; Methylalkohol + *n. Butan* (Sorte b) 17,0°; Äthylalkohol + Isopentan —30°; Äthylalkohol + *n. Butan* (Sorte a) +37,5°. Außerdem werden anomale Erscheinungen, welche auf Ggw. einer Verunreinigung gedeutet werden, bei der Mischbarkeit der beiden Butansorten mit Methylalkohol beschrieben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Nat. Afd. 20. 725—30. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.]) GROSCHUFF.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Neue Methode zur katalytischen Darstellung der Aldehyde aus den Säuren*. (Forts. von S. 795.) Leitet man die Dämpfe eines Gemisches aus einer aliphatischen S. u. überschüssiger Ameisensäure bei ca. 300° über Titanoxyd, so wird lediglich die Ameisensäure in CO und H₂O zers. und gleichzeitig die aliphatische S. reduziert:



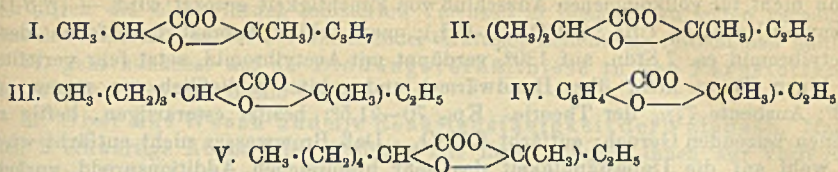
Es wurde auf diese Weise in den korrespondierenden Aldehyd umgewandelt: Essigsäure (Ausbeute 50%), Propionsäure (Ausbeute 40%), Buttersäure (Ausbeute 55%), Isobuttersäure (Ausbeute 65%), Isovaleriansäure (Ausbeute 75%), Isobutylessigsäure (Ausbeute 80%), Octylsäure (Ausbeute 90%), Nonylsäure (Ausbeute 85%). — Benzoesäure läßt sich auf diese Weise nicht mit Vorteil reduzieren, wohl aber Phenylessigsäure (Ausbeute 75%). Crotonsäure liefert eine ziemlich beträchtliche Menge von Crotonal, Kp. 104°. — Thoroxyd eignet sich für die obige Rk. weniger gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 561—64. [26/2.*]) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivate. Gemischte Cycloacetale*. Läßt man Säurechloride von der allgemeinen Formel $R \cdot CH(OCOR) \cdot COCl$ auf die gemischten Organozinkderivate, $RZnJ$, einwirken, so erhält man wider Erwarten nicht die Ester der α -Ketonalkohole, sondern die Rk. verläuft in folgendem Sinne:



Vf. bezeichnet diese Verb. als gemischte Cycloacetale. — Milchsäurecycloacetal des Methyl-*n*-propylketons (I), Kp.₂₂ 90°; Oxyisobuttersäurecycloacetal des Methyläthylketons (II), Kp.₁₃ 64°; Oxycapronsäurecycloacetal des Methyläthylketons (III),

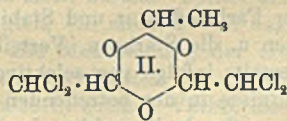
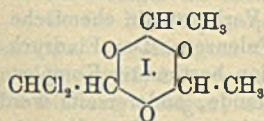
Kp.₁₂ 103°; *Oxyheptylsäurecycloacetal des Methyläthylketons* (V.), Kp.₁₂ 115°; *Salicylsäurecycloacetal des Methyläthylketons* (IV.). Das p-Acetoxybenzoylchlorid reagiert dagegen normal.



Bei der Spaltung durch Alkali liefern diese gemischten Cycloacetale das sich von dem Alkyl der Organozinkverb. und der Estergruppe des Säurechlorids ableitende, einfache Keton unter Rückbildung der ursprünglichen Oxysäure. Dieser Weg zur Darst. von Ketonen wird dann am Platze sein, wenn die Einw. des Säurechlorids auf die Organozinkverb. anormal verläuft. So gelingt es z. B. nicht, das *Chlormethylpropylketon* durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Propylzinkjodid in nennenswerter Menge zu erhalten, während man durch Kondensation von Chloracetylmilchsäurechlorid mit Propylzinkjodid das entsprechende Cycloacetal erhält, welches bei der Hydrolyse leicht das gesuchte Keton liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 596—98. [26/2.*])

DÜSTERBEHN.

B. Mylo, Über den Dichloraldehyd und die Bildung von Vinylacetaten aus den Bromacetaldehyden. Di- und Tribromacetaldehyd vermögen, wie dies auch schon von anderen Aldehyden bekannt ist, Acetylchlorid, resp. -bromid zu addieren unter B. von Verb. der Form $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, resp. $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHBr}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, die bei Behandlung mit fein verteiltem Cu intramolekular Halogen abspalten und in die Vinylacetate, $\text{CHBr} : \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ und $\text{CBr}_2 : \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, übergehen. — *Dibromacetaldehyd* wurde nach PINNER (LIEBIGS Ann. 179. 67) durch Bromieren von Paraldehyd gewonnen; zweckmäßig verwendet man als Verdünnungsmittel Chlf. statt Essigester. Zwar wird die Ausbeute nicht viel besser, aber man erhält ziemlich reinen Aldehyd; Kp.₇₇₃ 138° (PINNER 142°). — [β -*Bromvinyl*]-acetat, $\text{CHBr} : \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, man trägt in das Gemisch von Dibromacetaldehyd u. Acetylbromid unter Kühlung allmählich fein verteiltes Kupfer ein und erhitzt dann 16 Stunden zum Sieden. Nach der Dest. entfernt man noch anhaftendes Acetylbromid durch kurzes Schütteln mit k. Sodalsg.; Kp. 146—149°. Bromvinylacetat besitzt stechenden, esterartigen Geruch u. greift die Augen heftig an; entfärbt momentan KMnO_4 , desgleichen Bromwasser. Die Verb. hat nicht die Eigenschaften, wie sie von SABANEJEFF (LIEBIGS Ann. 216. 272) angegeben werden. Dieser erhielt durch mehrtägiges Erhitzen von Acetyldibromid und Kaliumacetat einen Körper der Zus. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$, der als Bromvinylacetat angesprochen wurde. Da aber eine Reinigung der Substanz durch Dest. wegen der beim Erhitzen eintretenden Zers. nicht ausgeführt werden konnte, so hat SABANEJEFF in bestem Falle nur ein stark verunreinigtes Bromvinylacetat in Händen gehabt.



[α, β, β , *Tribromäthyl*]-acetat, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist das Zwischenprodukt bei der B. des Bromvinylacetats aus Dibromaldehyd u. Acetylbromid und entsteht durch mehrstünd. Erhitzen der Komponenten in molekularem Mengenverhältnis.

Nur bei Verwendung ganz reiner Ausgangsmaterialien erhält man analysenreine Substanz. Dickfl. Öl von stechendem, esterartigem Geruch; $Kp_{15,5}$ 114—117°; unl. in W.; raucht an der Luft und trübt sich in kurzer Zeit von der Oberfläche aus, wenn nicht für vollkommenen Ausschluß von Feuchtigkeit gesorgt wird. — [β, β -Dibromvinyl]-acetat, $CBr_2 : CH(O \cdot CO \cdot CH_3)$; man erhitzt Bromal und frisch dest. Acetylbromid ca. 7 Stdn. auf 130°, verdünnt mit Acetylbromid, setzt fein verteiltes Cu hinzu (Temp. nicht über Handwärme) und erhitzt schließlich von neuem auf 160°; Ausbeute 77% der Theorie. Kp_7 70—71,5°; besitzt esterartigen, heftig zu Tränen reizenden Geruch; entfärbt $KMnO_4$. Daß Bromwasser nicht entfärbt wird, ist wohl auf die Unbeständigkeit des sehr bromreichen Additionsprodd. zurückzuführen. — Dichlor- u. Bisdichlortrimethyltrioxin (I. u. II.) entstehen gleichzeitig aus Dichloraldehyd und Acetaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ und lassen sich durch Fraktionierung trennen. Dichlortrimethyltrioxin bildet Prismen aus leicht sd. PAe.; F. 73—74,5°; Kp_{7-8} 81—84°; besitzt intensiven, ein wenig an Paracetaldehyd erinnernden Geruch. — Bisdichlortrimethyltrioxin kristallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln aus PAe.; F. 53—54,3°; Kp_{7-8} 132—134,5°; riecht ähnlich, aber nicht so intensiv wie Dichlortrimethyltrioxin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 645—51. 9/3. [26/2.] Danzig. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

M. Hanriot und André Kling, *Einwirkung der Alkalien auf die Chloralosen*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. II. 133. 197.) Nachzutragen ist folgendes. *Dechlorgalaktochloralose*, $C_8H_{12}O_6Cl_2$, l. in W. von 15° zu 7,505%, $[\alpha]_D = -29^\circ 20'$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 207—12. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff*. Man bleibt in Übereinstimmung mit allen bisher beobachteten Tatsachen und findet ferner mannigfaltige Analogien mit ähnlichen Rkk., wie z. B. der B. von Mono- und Dialkylharnstoffen oder Urethanen aus Isocyan säureestern, von Biuret- und Cyanursäure aus Harnstoff oder von Aryl- und Diarylharnstoffen aus Harnstoff, wenn man die B. des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat nicht durch die Annahme einer intramolekularen Umlagerung, sondern durch das Schema:



erklärt. In einem Anhang weist D. L. CHAPMAN nach, daß diese Erklärung keinen Widerspruch zu der Feststellung bildet, daß die Rk. angenähert bimolekular (WALKER, HAMBLY, Journ. Chem. Soc. London 67. 746) verläuft. (Journ. Chem. Soc. London 101. 170—73. Februar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Kurt Gebhard, *Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen. Ein Beitrag zur Theorie der Valenz und der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung*. Ein Einblick in die Verhältnisse, welche die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit eines Farbstoffs von seiner Konstitution bestimmen, läßt sich gewinnen, wenn man die Stellung der Substituenten untereinander und zum Chromophor in Betracht zieht. Die letzte Ursache der Farbstoffnatur und Stabilität einer Verb. ist die chemische Natur der Substituenten u. die Stärke u. Verteilung der Valenzen. Der Eindruck „Farbe“ kommt einerseits infolge von selektiver Absorption bestimmter Komplexe und Bindungsverhältnisse in der betreffenden Verb. zustande, andererseits werden gerade diese Gruppen durch die infolge der Lichtabsorption zugeführte Energie reaktionsfähiger. Diese, unter dem Einfluß des Lichtes je nach der Konstitution größere oder geringere Steigerung der Reaktionsfähigkeit ist ein Maßstab für die Lichtechtheit der Farbstoffe, denn sie befähigt letztere, sich entsprechend leichter oder

schwerer mit anderen Körpern zu verbinden, und auf diesen Rkk. — gewöhnlich handelt es sich um den O und die Feuchtigkeit der Luft — beruht gerade die Veränderung der Farbstoffe im Licht. In Abwesenheit von Körpern, welche mit den durch die Lichtwirkung ionisierten Valenzen in Reaktion zu treten vermögen, sind die Farbstoffe selbst bei anhaltender kräftiger Belichtung vollkommen haltbar. — Vf. geht zunächst auf die Bindungsverhältnisse in den Farbstoffen u. die labilen Valenzen ein.

1. Über das Wesen und die Reaktionsfähigkeit der Valenzen. Haben sich 2 einwertige Atome oder Radikale mit ihrer ganzen, ihnen zur Verfügung stehenden Valenzkraft gegenseitig abgesättigt, so sind sie durch eine Valenz verbunden, entsprechend der Formel: I. A—B. Wirken nun energetische Einflüsse (Licht, Wärme, Elektrizität, Druck etc.) dieser Bindung entgegen, so wird die Bindung entweder gelockert oder aber ganz aufgehoben. Entspricht im ersten Fall die gelockerte Bindung, z. B. der Kraft von $\frac{3}{4}$ Valenzen („*Partialvalenz*“; als solche soll der Teil einer ganzen Valenz bezeichnet werden, welcher zwischen 2 Atomen in Tätigkeit ist, im Gegensatz zur „*ionisierten Valenz*“, welche, gleichgültig wie stark, an einem Atom frei auftritt) so bleibt an jedem Atom noch $\frac{1}{4}$ Valenz unverbraucht, die als ionisierte Valenz in Erscheinung tritt: II. A—B \rightarrow $\frac{3}{4}$ A $\frac{1}{4}$ B $\frac{1}{4}$. Wird die Bindung ganz aufgehoben, so tritt Dissoziation ein: III. A—B \rightarrow A⁺ + B⁻. Formel I. und III. entsprechen Grenzzuständen.

Bei Annahme der Teilbarkeit der Valenz wird meist der Irrtum begangen, die an ihrer Wrkg. erkannte Partialvalenz als ein „Mehr“ der dem betreffenden Atom typischen Valenzkraft aufzufassen; hält man dagegen an den sicher erkannten Wertigkeitsstufen bestimmter Elemente, wie H, C etc., fest und bringt die Partialvalenz rechnerisch in Abzug, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. — Entstehen kann Partial-, bezw. ionisierte Valenz nur auf Kosten der bereits vorhandenen Valenzkräfte; daher wird sie am leichtesten dort in Erscheinung treten, wo, wie bei Doppelbindungen, labile Valenz, oder, wie bei ungesättigten Atomkomplexen, latente Valenzkraft ihre Bildung begünstigt. Eine 2. Art von Partialvalenz verdankt ihre B. dem Umstand, daß ein sogenanntes ungesättigtes Atom das Bestreben hat, von einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere überzugehen. Diesen Übergang hat man sich nicht sprungweise, sondern allmählich vor sich gehend zu denken, analog dem Entstehen von ionisierter Valenz aus der labilen Valenz der Doppelbindung, mit dem Unterschied, daß sich in diesem Fall die labile Valenz innerhalb des Atoms befindet („*Interatomare*“ labile Valenz).

2. Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen im Benzol-, bezw. Naphthalinkern. Im nicht substituierten *Benzolkern* sind die Valenzen gleichmäßig verteilt, d. h. jedes Kohlenstoffatom ist mit dem benachbarten durch $\frac{11}{4}$ Valenzen verbunden (Formel I.). Substituenten beeinflussen die Valenzverteilung des Benzolkernes ganz ihrer Haftfestigkeit entsprechend; man hat die sogenannten festgebundenen (z. B. NH₂, OH), welche mit mehr als einer Valenz an den Benzolkern gebunden sind, von den locker gebundenen (z. B. SO₃H, CO₂H) zu unterscheiden, die mit weniger als einer Valenz am Kern haften. Ferner zeigt ein Teil von ihnen, z. B. die Hydroxylgruppe, gesättigten, ein anderer Teil dagegen, z. B. die Aminogruppe, ungesättigten Charakter. Die Mehrbindung der ersteren Substituenten, z. B. der Hydroxylgruppe, kann nur auf Kosten der zwischen O u. H vorhandenen Bindung erfolgen; der H wird also in solchen Verb. lose gebunden sein und ionisierte Valenz aufweisen.

Bei der *Aminogruppe* muß an dem Stickstoffatom eine der Partialvalenz zwischen C und N entsprechende Menge ionisierter Valenz auftreten; außerdem wird im Benzolkern durch diese stärkere Bindung der Aminogruppe das Gleichgewicht in

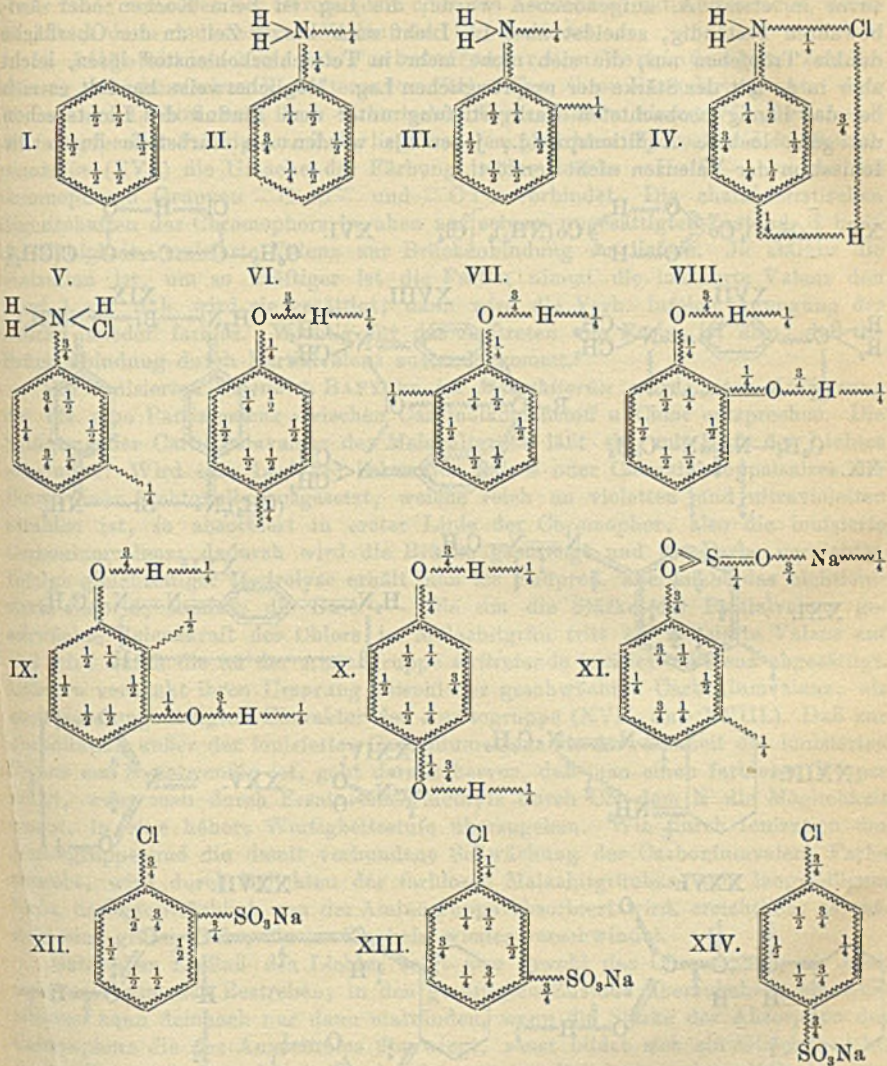
der Verteilung der Valenzkräfte insofern gestört, als für das eine der beiden C-Atome eine halbe, für das andere eine viertel Valenz übrig bleibt; es muß also in p-Stellung (II.), oder falls diese schon durch ein einwertiges Radikal besetzt ist, in o-Stellung zur Aminogruppe (III.) eine viertel Valenz als ionisierte Valenz vorhanden sein, d. h. die Aminogruppe dirigiert neu eintretende Substituenten nach der p-, bzw. o-Stellung (der einfachen Rechnung halber ist eine Teilung der Valenzen in Viertel angenommen; in Wirklichkeit ist die Stärke der Bindungsaffinität auch für ein- und denselben Substituenten je nach den Verhältnissen eine variable Größe). — Die Mehrbindung der Aminogruppe an den Kern wechselt je nach der Konstitution der betr. Verb.; eine Verstärkung der Basizität des N erhöht seine Affinität zum C, ebenso wird diese durch eine Verstärkung der Acidität des Kohlenstoffs durch acidifizierende Substituenten erhöht, durch eine Verminderung derselben erniedrigt. — Bei der Salzbildung des Anilins kann sich die Säure an die an der Aminogruppe oder im Kern vorhandene ionisierte Valenz anlagern (IV.), oder es kann, wenn keine Partialvalenz zwischen N und Kern vorhanden ist, sowohl positive als auch negative ionisierte Valenz an der Aminogruppe auftreten u. die Salzbildung nach Formel V. erfolgen.

Bei der Hydroxylgruppe liegen die Verhältnisse ähnlich. Die Konstitution des *Phenols* entspricht der Formel VI., bzw. VII. Die Mehrbindung zwischen O und C wird durch Methylierung stark geschwächt, durch Acetylierung oder Benzoylierung aufgehoben oder überwogen. — Bei den zweiwertigen Phenolen hängt die Stärke, in welcher ionisierte Valenz auftritt, ganz von der Stellung der beiden Hydroxylgruppen ab; im *Resorcin* (IX.) ist doppelt soviel ionisierte Valenz vorhanden als im *Hydrochinon* (X.) und *Brenzcatechin* (VIII.). — Bei den locker gebundenen Substituenten kommt die ionisierte Valenz in m-Stellung zur Geltung, z. B. Benzolsulfosäure = XI. Die lockernde Wrkg. der Sulfogruppe auf Halogene in o- und p-Stellung, im Gegensatz zur m-Stellung, folgt aus den Formeln XII, XIII. und XIV.; o-Chlorbenzoesäure entspricht Formel XII. Ganz allgemein ist Chlor beständig, wenn es an einem ungesättigten Kohlenstoff steht, wenn es also die Möglichkeit hat, mit mehr als einer Valenz gebunden zu sein.

Die WERNERSche Formulierung läßt die Reaktionsfähigkeit mancher Verbb. nicht klar genug erkennen. Dagegen läßt sich aus der Schreibweise des Vfs. entnehmen, daß z. B. die Addition von HCl an *Octamindioldikobaltchlorid* (XV.) nur an den „Doppelbindungen“ erfolgen kann. — Aus dem Verhalten der Farbstoffe im Licht sind noch die folgenden allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Valenzen abzuleiten: Die Menge der ionisierten Valenz einer Verb. strebt so lange einem Maximum zu, als ihre Konstitution oder äußere Einflüsse diesem Bestreben nicht hindernd entgegenreten. Die Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich nur durch ihren Energiegehalt voneinander. Die Stabilität eines Körpers wächst mit der Stärke seiner inneren Bindung, d. h. den zwischen den C-Atomen des Benzol-, bzw. Naphthalinkerns tätigen Valenzen. Die Substituenten sind größtenteils mit mehr oder weniger als einer Valenz an den Benzolkern gebunden.

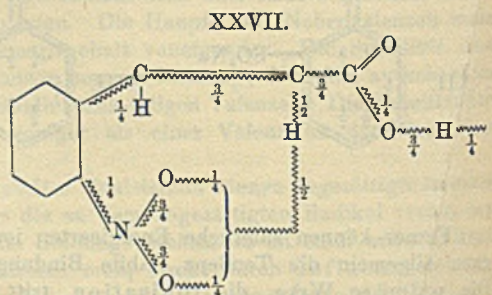
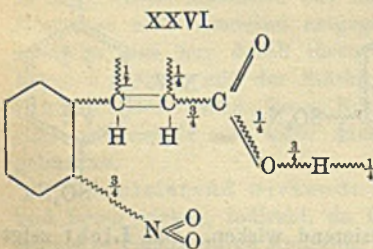
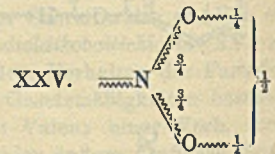
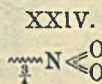
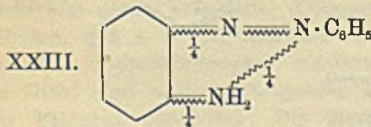
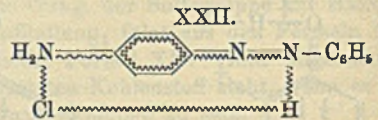
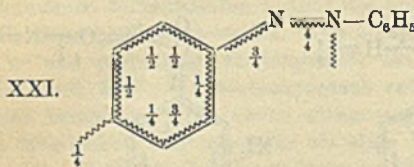
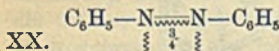
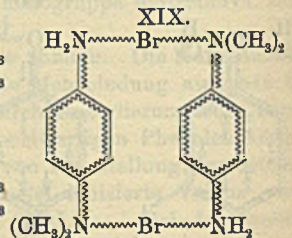
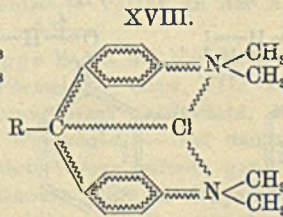
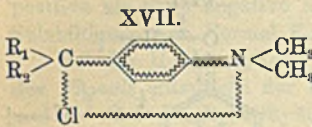
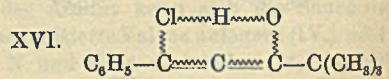
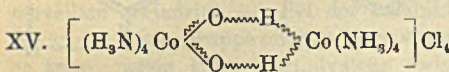
3. Ionisierend wirkende Kräfte. Ionisierend können ungesättigte Radikale und Ionen wirken, indirekt, da für die an dem ungesättigten Radikal vorhandene, ionisierte Valenz durch Änderung der Bindungsverhältnisse an einer anderen Stelle des Moleküls ionisierte Valenz auftreten muß, direkt durch Influenzwirkung. Derartige Influenz bewirkt z. B., daß das gelbe Zinndoppelsalz des Triphenylmethylchlorids mit Guajacol dieselbe braune Färbung gibt wie mit Phenol, während Triphenylmethylchlorid selbst sich in Guajacol farblos löst. Das Guajacol ist weniger sauer als Phenol, der H vermag daher keine ionisierende Wrkg. auf das Chloratom auszuüben; ist dieses jedoch durch Zinnchlorid bereits ionisiert, so kann

es den H ionisieren und mit ihm in Rk. treten. — Konz. Schwefelsäure gibt vermöge ihrer Fähigkeit, die Valenzen zu ionisieren und locker abzusättigen, mit Farbstoffen charakteristisch gefärbte Additionsprodd., welche bei ähnlich konstituierten Farbstoffen im allgemeinen um so bläulichgrün sind, je lichtempfindlicher der Farbstoff ist.



Ferner können sämtliche Energiearten ionisierend wirken. Das Licht zeigt ganz allgemein die Tendenz, labile Bindungen zu ionisieren und abzusättigen. Die primäre Wrkg., die Ionisation, tritt sehr schnell ein, während das Absättigen, bezw. die Rk. mit anderen Körpern relativ langsam erfolgt. Die durch das Licht hervorgerufene Ionisation bleibt in vielen Fällen auch im Dunkeln noch einige Zeit bestehen (photochemische Nachwirkung). In einzelnen Fällen genügt es, nur die eine der in Rk. zu bringenden Komponenten zu belichten und sie im

Dunkeln mit der anderen zu mischen, um das gleiche Resultat zu erhalten wie bei der gemeinschaftlichen Belichtung. Auch das Ausflocken mancher Farbstoffe aus wss. Lsg. bei der Belichtung und das stärkere Absorptionsvermögen belichteter Farbstofflsgg. dürfte auf diese Ionisation und dieses Sättigungsbestreben zurückzuführen sein. *Malachitgrün* ist z. B. in Tetrachlorkohlenstoff nur l., wenn es zuvor in etwas A. aufgenommen wurde; die Lsg. ist beim Kochen oder Aufbewahren beständig, scheidet aber im Licht nach kurzer Zeit an der Oberfläche dunkle Tröpfchen aus, die sich nicht mehr in Tetrachlorkohlenstoff lösen, leicht aber in A. mit der Stärke der ursprünglichen Lsg. Möglicherweise handelt es sich bei der häufig beobachteten Farbvertiefung unter dem Einfluß des Lichts schon um ganz lockere Additionsprodd.; jedenfalls werden die Farbstoffe durch die Ionisation der Valenzen nicht zerstört.



Der sekundäre Vorgang, Anlagerung anderer Körper an die durch die Lichtwrkg. ionisierten Valenzen, besteht beim Verschießen der Farbstoffe aus Anlagerung von ^+OH - u. ^-OOH -Ionen. Hierbei bilden sich zunächst lockere Additionsprodd., Farbstoffperoxyde, -peroxyhydrate u. Phenole, die noch Farbstoffcharakter haben;

dieser verschwindet um so mehr, je stärker die Valenzen abgesättigt werden, und es entstehen schließlich farblose oder schwach gefärbte Substitutions- u. Spaltungsprodd., die durch die eingetretenen Hydroxyl- und Perhydroxylgruppen sauren Charakter besitzen. Der Verlauf der Rk. hängt außer von den Substituenten vornehmlich von der Zus. der Lichtquelle ab; bei verschiedener Beleuchtung kann in erster Linie entweder der Chromophor oder das Auxochrom aktiviert werden, deren Charakter dann den weiteren Verlauf der Rk. bestimmt.

4. Allgemeines über die Farbstoffnatur von Verbindungen. Zur Erklärung des chemischen Verhaltens von Farbstoffen, ihrer Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes und ihrer färberischen Eigenschaften nimmt Vf. „Brücken“ als farbgebendes Prinzip an. Z. B. liegt bei dem gefärbten *Hydrochlorid des Benzalpinakolins* (XVI.) die Ursache der Färbung in der Brücke $-H-Cl-$, welche die chromophoren Gruppen $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{O}$ verbindet. Die charakteristischen Eigenschaften des Chromophors beruhen auf seinem ungesättigten Zustand, d. h. in der Fähigkeit, ionisierte Valenz zur Brückenbindung zu liefern. Je stärker die Ionisation ist, um so kräftiger ist die Farbe; nimmt die ionisierte Valenz den Wert 1 an, d. h. wird sie gesättigt, dann wird die Verb. infolge Sprengung der Brücke wieder farblos. Wichtig für das Auftreten von Farbe ist also, daß die Brückenbindung durch Partialvalenz zustande kommt.

Der ionisierten Valenz v. BAEYERS im *Malachitgrün* würde nach Auffassung des Vfs. eine Partialvalenz zwischen Carbinolkohlenstoff u. Chlor entsprechen. Die Sättigung der Carboniumvalenz des Malachitgrüns läßt sich mit Hilfe des Lichtes erzwingen: Wird eine Lsg. des salzsauren Salzes oder Chlorzinkdoppelsalzes der Einw. einer Lichtquelle ausgesetzt, welche reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist, so absorbiert in erster Linie der Chromophor, also die ionisierte Carboniumvalenz; dadurch wird die Brücke gesprengt und die Farbe vernichtet. Infolge gleichzeitiger Hydrolyse erhält man als Endprod. aber nicht das nichtionisierte Chlorid, sondern die Base. — Die um die Stärke der Partialvalenz geschwächte Valenzkraft des Chlors im Malachitgrün tritt als ionisierte Valenz auf und wird durch die an der Aminogruppe auftretende ionisierte Valenz abgesättigt. Letztere verdankt ihren Ursprung sowohl der geschwächten Carboniumvalenz, als auch dem ungesättigten Charakter der Aminogruppe (XVII. und XVIII.). Daß zur Farbbildung außer der ionisierten Carboniumvalenz die Anwesenheit der ionisierten Valenz am N notwendig ist, geht daraus hervor, daß man einen farblosen Körper erhält, wenn man durch Ersatz eines Methyls durch CN dem N die Möglichkeit nimmt, in eine höhere Wertigkeitsstufe überzugehen. Wie durch Ionisation der Aminogruppe und die damit verbundene Schwächung der Carboniumvalenz Farbe entsteht, wird durch Belichten der farblosen Malachitgrünbase mit langwelligem Licht, das hauptsächlich von der Aminogruppe absorbiert wird, ersichtlich; es entsteht eine grüne Farbe, die im Dunkeln wieder verschwindet.

Unter dem Einfluß des Lichtes zeigt also sowohl das Chromophor, als auch das Auxochrom das Bestreben, in den gesättigten Zustand überzugehen; ein Ausbleichen kann demnach nur dann stattfinden, wenn die Stärke der Absorption des Chromophors die des Auxochroms überwiegt, sonst bildet sich ein Gleichgewicht. In der Tat verändert sich bei mehrwöchentlicher Belichtung einer Malachitgrünlsg. an einer Bogenlampe, in der die Verteilung der lang- u. kurzwelligen Strahlen ziemlich gleich stark ist, nicht wesentlich. — Die Brückenbindung, in welcher sich das Chlor befindet, erklärt auch, warum es sich im Malachitgrün durch Silbernitrat nicht nachweisen läßt. — Die Natur der Brückenbindung ist von großer Wichtigkeit für die Stabilität eines Farbstoffes; beim Malachitgrün, welches als salzsaures Salz so empfindlich ist, wachsen bei Anwendung anderer Brückenglieder die Echtheitseigenschaften, so daß es in der sächsischen Grünerde ganz alkali- und sehr

lichtecht ist. — Dem *Wursterschen Rot* erteilt Vf. in sinngemäßer Übereinstimmung mit WILLSTÄTTER Formel XXIX.

Zwecks Unters. des *Einflusses der einzelnen Substituenten auf die Bindungsverhältnisse* im Dunkeln und im Licht wurde die Wrkg. derselben bei den verschiedenen Farbstoffklassen gesondert studiert. Für die Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes ließ sich kein einheitlicher Maßstab zur Anwendung bringen, da infolge der verschiedenen Haltbarkeit der primär entstehenden Peroxyde und Phenole weder die Stärke der Peroxydbildung, noch die sichtbare Veränderung (Dunkler- oder Hellerwerden, Verschießen) allein für die Reaktionsfähigkeit maßgebend ist. Vf. prüfte die Lichtempfindlichkeit in wss. Lsg., um den Feuchtigkeitsgehalt konstant zu haben u. störende Nebenrkk., wie sie besonders bei Färbungen auftreten können, möglichst zu vermeiden.

I. Azofarbstoffe. Bei *Azobenzol* kann die ionisierte Valenz je nach den Bedingungen und einwirkenden Körpern in zweierlei Weise auftreten: Formel XX. und XXI. Bei Oxydation und Reduktion reagiert es nach XX., bei Chlorierung und Bromierung nach XXI. Tritt ein Auxochrom in den einen Benzolkern, so ist XXI. zugrunde zu legen. Je weniger ionisierte Valenz an der Kupplungskomponente auftritt, umso schwieriger kuppeln Diazoniumverbb. — Bei der Belichtung von *salzsaurem p-Aminoazobenzol* (XXII.) bewirken die langwelligen Strahlen infolge Absorption der Aminogruppe und damit Hand in Hand gehender stärkerer Ionisation Vertiefung des Farbtons, während die kurzwelligen Strahlen von der Azogruppe absorbiert werden und durch Sättigung der Partialvalenzen der Azogruppe, bezw. Sprengung der Brücke Aufhellung oder Vernichtung der Farbe bewirken. Bei *o-Aminoazoverbb.* ist die Brücke zwischen Auxochrom u. Chromophor infolge der benachbarten Stellung stärker als bei den *p-Verbb.* Formel (XXIII.) stellt einen Übergang von der gewöhnlichen Formel des *o-Aminoazobenzols* zu der ZINCKESchen Formulierung dar. Der vollständige Übergang zum Azimidokörper läßt sich wahrscheinlich mit Hilfe des Lichtes erzwingen; z. B. verhält sich *Chrysoidin* im Licht analog dem Nitroazimidobenzol. — Ein Teil der an der Azogruppe auftretenden ionisierten Valenz kann sich bei geeigneter Konstitution auch noch in anderer Richtung absättigen. So entstehen sehr lichtechte Farbstoffe durch Bindung zwischen Azogruppe und einem *o-Kohlenstoffatom* des Benzol-, bezw. Naphthalinringes; ein solcher Ausgleich der ionisierten Valenzen ist jedoch nur möglich, wenn ein locker gebundenes Radikal, z. B. die Sulfogruppe, an dem betreffenden C-Atom sitzt. Diese den Farbstoff stabilisierende Bindung kommt noch günstiger zur Geltung, wenn die Sulfogruppe in Peristellung zur Azogruppe steht.

Einfluß der Amino-, Hydroxyl-, Sulfoxy- und Carboxylgruppe auf die Lichtechtheit der Azofarbstoffe. Die *Aminogruppe* drückt die Lichtechtheit im allgemeinen am stärksten herab; diese ungünstige Wrkg. beruht einerseits auf ihrer Beeinflussung der Valenzverteilung, andererseits auf ihrer Fähigkeit, Licht zu absorbieren, wobei sie das Bestreben zeigt, in den ungesättigten Zustand überzugehen. Dieser Übergang, verbunden mit Verstärkung der ionisierten Valenz, begünstigt die B. der zersetzlichen Aminperoxyde. Wird die positive Natur der Aminogruppe erhöht, z. B. durch Alkylierung, so wird die Reaktionsfähigkeit unter dem Einfluß des Lichtes noch gesteigert; im entgegengesetzten Sinn wirken alle die positive Natur der Aminogruppe abschwächenden Faktoren, wie geeignete intermolekulare Valenzverteilung, Stellung, Lack- und Salzbildung, Acylierung. Diese verschiedene Wirkungsweise der Aminogruppe wird am Beispiel der Chromotropreihe (Chromotrop 2R, Viktorioviolett 4BS, Chromotrop 6B und Echtsäurefuchsin B) gezeigt. Die Natur der salz- oder lackbildenden Komponenten ist von großer Bedeutung, da sie die Stabilität der Brücke, bezw. die Haltbarkeit der Farbstoffe bedingen. So kann in einigen Fällen ein Farbstoff als Salz, in

anderen als Lack lichtechter sein. In o-Stellung zur Aminogruppe stehende Substituenten können durch sterische Hinderung schützend wirken.

Die *Hydroxylgruppe* hat weniger starken auxochromen Charakter als NH_2 und schwächt die Lichtechtheit eines Farbstoffs nicht in dem Maße. Der Einfluß der Stellung und der successiven Einführung weiterer Hydroxyle ist bei den Alizarin-farbstoffen zu verfolgen, ferner bei Naphtholazofarbstoffen; β -Naphthol liefert stets lichtechtere, allerdings auch meist weniger farbtiefe Farbstoffe als α -Naphthol. Die günstige Wirkung der o-Stellung hängt mit der Stärke der äußeren Bindung zwischen Auxochrom und Chromophor zusammen; auch bei der Lackbildung spielt die OH-Gruppe in o-Stellung zur Azogruppe eine bedeutende Rolle. — Der Eintritt einer oder mehrerer *Sulfogruppen* in ein Farbstoffmolekül wirkt im allgemeinen infolge Verstärkung der inneren oder äußeren Bindung (o- u. peri-Stellung) günstig auf die Lichtechtheit der Farbstoffe ein; ihre lockere Bindung an den Kern bedingt die Möglichkeit, ionisierte Valenz innerhalb und außerhalb abzusättigen. Durch die verstärkte innere Bindung wird der Bau des Naphthalinkerns gefestigt und der ionisierenden Wirkung des Lichtes größerer Widerstand geleistet. — Eine die Lichtechtheit noch bedeutend günstiger beeinflussende Wirkung als die Sulfogruppe übt im allgemeinen die *Carboxylgruppe* aus.

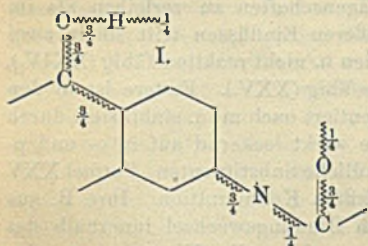
Die *Nitrogruppe* beansprucht ein besonderes Interesse, denn sie beeinflusst nicht nur die Bindungsverhältnisse und andere Substituenten je nach den Bedingungen ganz verschieden, sondern vermag auch infolge ihres auxochromen u. chromophoren Charakters einer Verb. im Licht ganz andere Eigenschaften zu verleihen als im Dunkeln. Je nach Konstitution der Verb. u. äußeren Einflüssen tritt sie in zwei vorherrschenden Formen auf, einmal locker gebunden u. nicht reaktionsfähig (XXIV.), das andere Mal fest gebunden und sehr reaktionsfähig (XXV.). Erstere ist in den sogenannten „wahren“ Nitroverb. enthalten, orientiert nach m- u. stabilisiert durch Verstärkung der inneren Bindung den Kern; sie wirkt lockernd auf in o- und p-Stellung stehende, festigend auf in m-Stellung befindliche Substituenten. Formel XXV entspricht der meist als Isonitrosogruppe aufgefaßten Konfiguration. Ihre B. aus der stabilen Form kann zustande kommen durch Bindungswechsel innerhalb des Moleküls, durch Einw. reaktionsfähiger Körper, welche die Nitrogruppe influenzieren, und durch energetische Einflüsse. Influenzwirkung auf den H kann hervorgebracht werden durch Salzbildung, Chlorierung, Kuppeln mit Diazoniumsalzen etc. Durch Belichtung wird z. B. *Nitrobenzol* so reaktionsfähig, daß es in alkoholischer Lsg. zu Anilin reduziert wird; bei Belichtung ohne Lösungsmittel u. Ggw. von Luft erfolgt sehr starke Peroxybildung. Ein klassisches Beispiel für die Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe im Licht ist der Übergang von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoessäure. Die Nitrogruppe kann aber ihre Reaktionsfähigkeit durch Belichtung auch verlieren; die roten Erythronitrolate gehen am Licht in ihre isomeren, farblosen Salze über. Besteht im Dunkeln die stabile Form einer Nitroverb., so ist der Einfluß der Nitrogruppe im Licht der entgegengesetzte wie im Dunkeln. Die geringe Reaktionsfähigkeit der o-Nitrozimtsäure gegen Br im Licht erhellt aus den Formeln XXVI. (Dunkel) u. XXVII. (Licht). — Von den *Nitrophenolen* ist im Dunkeln nur die m-Verb. zu Additionsrkk. fähig, während sie beim Belichten in Ggw. von Luft viel weniger Peroxyd an der Nitrogruppe bildet als Nitrobenzol, da die Lockerung der Hydroxylgruppe die Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe hemmt. o- und p-Nitrophenol sind umgekehrt im Licht sehr reaktionsfähig; während die p-Verb. eine sehr starke Rk. auf Peroxyde gibt, äußert sich die Reaktionssteigerung der o-Verb. durch starkes Dunklerwerden, was auf intermolekulare Addition infolge der benachbarten Stellung zurückzuführen ist. — Die Formulierung des Vf. erklärt u. a. auch, daß Methylengrün im Dunkeln durch Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk, leichter angegriffen wird als Methylenblau,

daß dagegen seine Lichtechtheit besser ist als bei letzterem. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 561—625. 4/12. 1911.) HÖHN.

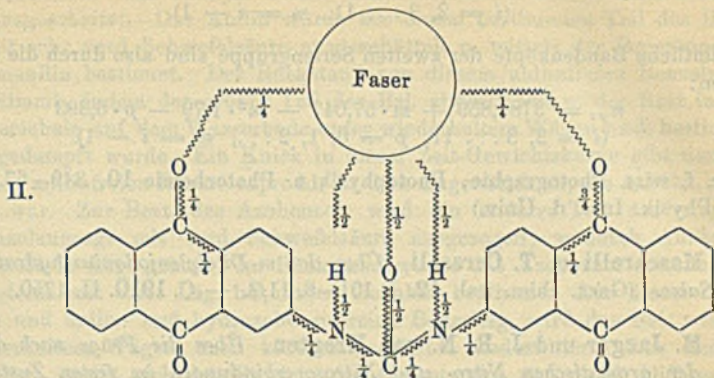
Kurt Gebhard, *Zur Theorie der Küpenfärbungen*. Während nach BINZ und MANDOWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1225; C. 1911. II. 108) auf Baumwolle ausgefärbter Indigo seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumalkoholat verloren hat, erscheint die Reaktionsfähigkeit von *Helindongelb 3 GN* (2,2'-*Dianthrachinonylharnstoff*) auf der Faser gesteigert; trotzdem kommt man auch in diesem Fall zu demselben Resultat wie BINZ und MANDOWSKY, daß nämlich der Farbstoff nicht nur durch mechanische Einlagerung mit der Faser verbunden ist, sondern daß eine innige Bindung zwischen Farbstoff und Faser stattgefunden haben muß. — Helindongelbfärbungen werden mit Alkali braun, mit stärkerem Alkali violett, während der reine Farbstoff unverändert bleibt. Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit und Vertiefung der Farbe ist aber weder durch Ersatz des Imidwasserstoffs, noch durch Enolbildung zu erklären, denn man erhält unabhängig von der speziellen Behandlungsweise, der Art der Substituenten oder Kondensationen fünf charakteristisch gefärbte Reihen von Körpern mit Helindongelb als Grundsubstanz: eine gelbe, braune, grüne, violette und schwarze. — Der Imidwasserstoff spielt gleichwohl bei der Rk. mit Alkali eine Rolle, denn die auf der Faser dargestellte Benzylverb. des Farbstoffs ist unempfindlich gegen NaOH. — Bei der Verküpfung wird der Harnstoffrest unter B. einer chinoiden Bindung in Mitleidenschaft gezogen.

Kondensation, z. B. mit Formaldehyd, verhindert die Verküpfung, Kuppeln mit Azophorrot erschwert sie. Eine Affinität zur Faser zeigt die Küpe nur dann, wenn die Carbonyl- oder eine ihr entsprechende Gruppe ungesättigt ist. Das grüne *Diacetat* des Helindongelbs, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht, ist sehr leicht verküpfbar, hat aber keine Affinität zur Faser. Durch Kochen mit NaOH geht es in das schwarze *Monoacetat* über, das noch Affinität zur Faser besitzt und beim Verküpen verseift wird. Direkt entsteht letzteres beim Acetylieren in Ggw. von $ZnCl_2$, KCN oder konz. H_2SO_4 . Dem Verküpfungsprod. des Helindongelbs kommt Formel I. zu. (Über die Verteilung der Bindungen vgl. vorstehendes Ref.)

Bei der Reoxydation der Helindongelbküpe auf der Faser geht der Farbstoff nicht mehr in seine ursprüngliche Form zurück, sondern $\frac{1}{4}$ Valenz des Harnstoffcarbonyls wird zur Bindung mit der Faser verbraucht; außerdem ist an dem Anthrachinoncarbonyl noch ionisierte Valenz vorhanden, die ebenfalls zur Bindung Farbstoff-Faser dient. Helindongelb ist in dieser Form noch sehr reaktionsfähig; auch durch Ausblasen aus der Küpe entsteht dieser reaktionsfähige Körper, der ein Additionsprod. zwischen dem reaktionsfähigen Harnstoffrest und Hydrosulfit oder einem Rest des Hydrosulfits darstellt, ähnlich der Bindung Farbstoff-Faser. Dieser Komplex Farbstoff-Hydrosulfit scheint beim Färben zuerst als Ganzes auf die Faser zu ziehen; seine Beständigkeit zeigt sein Verhalten beim Kochen mit Mineralsäuren, auch durch Behandeln mit NaOH oder alkoh. KOH und darauf folgendes Säuren läßt sich das Ausgangsprod. nicht zurückgewinnen. Dagegen gelingt die Abspaltung des Hydrosulfitrestes oder der Faser und Regenerierung des ursprünglichen gegen NaOH beständigen Farbstoffes leicht durch h. Eg. — Die reaktionsfähige braune Modifikation des Helindongelbs, die indirekt durch Vermittlung der Küpe entsteht, läßt sich auch direkt erhalten durch Einw. energiereicher Körper, welche sowohl „influenzierend“ als auch addierend auf das Harn-



stoffcarbonyl wirken können, so durch Kochen mit alkoh. Kali, tagelanges Kochen mit konz. NaOH + KCN oder durch Eingießen der konz. schwefelsauren Lsg. des Farbstoffs in konz. NaOH. — Für das reaktionsfähige ausgefärbte Helin-



dongelb 3GN ergibt sich aus obigem Formel II. Die Faser dient also in diesem Fall als „Brücke“. — Die Resultate der Unters. sprechen entschieden gegen die kolloidchemische Theorie der Färbung bei Küpenfarbstoffen und für eine „chemische“ Bindung zwischen Farbstoff und Faser. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 625 bis 633. 4/12. 1911.) HÖHN.

Friedrich Cremer, *Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten*. Das Spektrum des Toluoldampfes ist ein ausgesprochenes Bandenspektrum. Der Absorptionsbereich erstreckt sich von $\lambda = 235-273$ Angströmeinheiten. Die einzelnen Banden sind unaufgelöst, haben ihre Kante nach Violett u. sind nach Rot abgeschattiert. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Schichtdicke und Temp. des absorbierenden Dampfes. Bei konstanter Schichtdicke findet mit wachsender Temp. eine Verbreiterung der Banden nach Rot hin statt; unter gleicher Voraussetzung macht sich im mittleren Teile des Absorptionsgebietes die kontinuierliche Absorption mehr und mehr geltend. Das Spektrum der Toluollsg. in A. ist ebenfalls ein Bandenspektrum mit nach Violett gelagerten Bandenköpfen. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Konzentration und Schichtdicke. Die stärkeren Banden des Dampfspektrums treten im Spektrum der Lsg. fast vollständig wieder auf, u. zwar mit einer Verschiebung von 13—15 A.-E. nach Rot hin. Die Banden des Lösungsspektrums bilden eine gesetzmäßig gebaute Serie; ihre Schwingungszahlen stellen eine arithmetische Reihe dar, deren aufeinanderfolgende Glieder einen konstanten Abstand haben. Das Spektrum des Toluoldampfes zerfällt in 11 Serien, deren Köpfe bei $n_{0,i} = 3749, 3842, 3894, 3942, 3986, 4027, 4065, 4099, 4129, 4155, 4178$ liegen und die nach Rot hin abgeschattiert sind. Die Schwingungszahlen der in den einzelnen Serien aufeinanderfolgenden Bandenköpfe haben für sämtliche 11 Serien die konstante Differenz $D = -6,393$. Jede Serie hat also die Form:

$$n_{p,i} = n_{0,i} + Dp \quad (i = 1, 2, 3 \dots 11, p = 0, 1, 2 \dots).$$

Die 11 Serien des Toluolspektrums zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt nur die Serie 1 und ist durch die Gleichung gegeben:

$$n_{p,1} = 3749,3 - 6,393 p \quad (p = 0, 1, 2 \dots).$$

Die zweite Gruppe umfaßt die Serien 2—11; die Köpfe dieser Serien sind nach dem dritten DESLANDRESSCHEN Gesetz geordnet und erfüllen die Gleichung:

$$n_{oi} = A + Bm + Cm^2 = 3786,859 + m \cdot 57,047 - m^2 \cdot 1,79$$

$$(i = 2, 3 \dots 11, m = i - 1).$$

Sämtliche Bandenköpfe der zweiten Seriengruppe sind also durch die Gleichung gegeben:

$$n_{pi} = 3786,859 + m \cdot 57,047 - m^2 \cdot 1,79 - p \cdot 6,393$$

$$(i = 2, 3 \dots 11, p = 0, 1, 2 \dots, m = i - 1).$$

(Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 349—67. Februar. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

L. Mascarelli u. T. Cerasoli, *Über das m-Ditolylenjodoniumhydrat u. einige seiner Salze.* (Gazz. chim. ital. 42. I. 101—6. 11/3. — C. 1910. II. 1750.) GRIMME.

F. M. Jaeger und J. B. N. van Kregten, *Über die Frage nach der Mischbarkeit der aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen im festen Zustand. III.* (Vgl. JAEGER, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1905. 651; 1908. 491; Ztschr. f. Krystallogr. 42. 236; C. 1906. II. 951.) Vff. studierten die *Schmelzdiagramme binärer Mischungen aromatischer Nitroverbindungen mit den entsprechenden Nitrosoverbindungen.* (Die FF. sind direkt mit Abkühlungs- und Erhitzungskurven bestimmt.) *Nitrobenzol* (F. +4,9°, Kp.₇₆₇ 211,6°) u. *Nitrosobenzol* (F. +68°; zers. sich bei ca. 75° plötzlich kristallisieren eutektisch bei 0° u. ca. 14% Nitrosobenzol ohne nennenswerte B. von Mischkrystallen. — *p-Nitroanilin* (F. 147° aus Bzl., sowie W.; bei 100° lösen sich ca. 2,2 g in 100 ccm W.) und *p-Nitrosoanilin* (F. 163—169°; zers. sich bei 170° plötzlich unter Wärmeabgabe und heftiger Gasentw.) bilden Mischkrystalle von 0 bis ca. 35% Nitrosoaniline (orange-rote, langgestreckte Nadeln, die nach einiger Zeit eine Umwandlung erfahren); auf der Nitrososeite findet nur geringe Mischkrystallbildung statt. Eutektikum bei etwa 120° und 40% Nitrosoanilin. — *p-Nitromonoäthylanilin* (F. 94°; citronengelb) und *p-Nitrosomonoäthylanilin* (F. 74,1°; dichroitisch, grasgrün und maigrün) bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 54° und 30% Nitrosoverb. — *p-Nitromonopropylanilin* (F. aus A. 62,9°; citronengelb, wandelt sich unmittelbar nach dem Krystallisieren in eine dunkler gefärbte Modifikation [dichroitisch, gelbweiß u. dunkelgelb] um; F. mit Krystallbenzol bei Best. im Capillarröhrchen 53—54°) und *p-Nitrosomonopropylanilin* (pleochroitisch, grün u. gelbbraun; F. aus A. + Lg. 56,5°; F. mit Krystallbenzol bei Best. im Capillarröhrchen 45 bis 50°) geben eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 40,5° und ca. 80% Nitrosoverb. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 700—12. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Herman Camp Allen, *Die Reduktion von Nitrobenzol mittels Ferrohydroxyd.* Während bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lsg. ausschließlich Anilin und in neutraler Lsg. hauptsächlich Phenylhydroxylamin entsteht, erhält man in alkal. Lsg. neben Anilin noch Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzol in verschiedenen, von den Versuchsbedingungen abhängenden Verhältnissen. Es sollte der Einfluß der verschiedenen Faktoren bei der *Reduktion durch Fe(OH)₂* untersucht werden, indem das Nitrobenzol zu einem Gemisch von Ferrosulfat und Natronlauge, oder NaOH zu einem Gemisch von C₆H₅·NO₂ u. FeSO₄, oder schließlich FeSO₄ zu den anderen beiden Komponenten bei verschiedenen Temp. gegeben wurde. Die Re-

duktion erfolgte in einem 500 ccm-Kolben, der mit Rührer, Kühler u. Einfüllpipette versehen war und auf die gewünschte Temp. erhitzt werden konnte. Nach dem Zusammengießen der Fl. wurde 30 Minuten gerührt und die Reaktionsprodd. mit Bzl. ausgeschüttelt. Zur *Analyse dieser Reaktionsprodukte* wurde eine besondere Methode ausgearbeitet. Das Anilin wurde aus einem bestimmten Teil des Benzol-auszugs mit sehr verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt u. mittels der Bromatmethode als Tribromanilin bestimmt. Der Rückstand von diesem anilinfreien Benzol-auszug wurde bestimmt, indem der größte Teil des Bzl. abdestilliert u. der Rest in einer Krystallisierschale auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wägen nach bestimmten Zeiten eingedampft wurde. Ein Knick in dieser Zeit-Gewichtskurve gibt dann das Gewicht der anilinfreien Reaktionsprodd. in dem Augenblick an, als das Bzl. gerade verdampft war. Zur Best. des Azobenzols wird ein anderer Teil des ursprünglichen Benzol-auszugs mit verd. Schwefelsäure ausgezogen, wodurch Anilin und Hydrazobenzol in Lsg. gehen. Im Rückstand wurde das Azobenzol colorimetrisch durch Vergleich mit einer Lsg. bekannten Gehaltes bestimmt. Aus dieser azobenzolhaltigen und anilin- und hydrazobenzolfreien Benzollsg. wird das Bzl. wie oben nach wiederholtem Wägen nach bestimmten Zeiten abdestilliert. Aus der Zeit-Gewichtskurve ergibt sich das Gewicht des Rückstandes und durch Differenz mit dem Gewicht des anderen Rückstandes der Gehalt an Hydrazobenzol. Zur Best. des Nitrobenzols wird der ursprüngliche Benzol-auszug mit verd. Schwefelsäure extrahiert, um Anilin und Hydrazobenzol zu beseitigen. Das Nitrobenzol wird dann zu Anilin reduziert und dieses wie oben nach der Bromatmethode bestimmt.

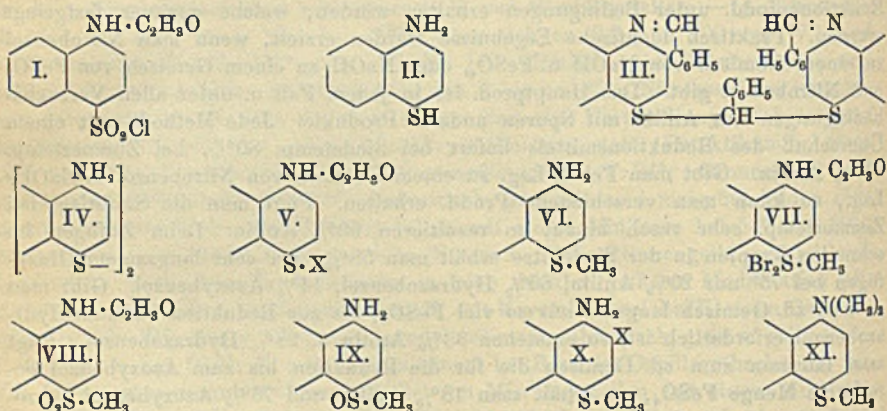
Mit Hilfe dieser Analysenmethode konnte gezeigt werden, das durch Anwendung eines einzigen Reduktionsmittels beträchtliche Mengen der verschiedenen Reaktionsprodd. unter Bedingungen erhalten werden, welche genauer festgelegt wurden. Praktisch identische Ergebnisse werden erzielt, wenn man Nitrobenzol zu einem Gemisch von NaOH u. FeSO₄, oder NaOH zu einem Gemisch von FeSO₄ und Nitrobenzol gibt. Das Hauptprod. ist in jedem Fall u. unter allen Versuchsbedingungen nur Anilin mit Spuren anderer Produkte. Jede Methode mit einem Überschuß des Reduktionsmittels liefert bei Siedetemp. 80%, bei Zimmertemp. 100% Anilin. Gibt man FeSO₄-Lsg. zu einem Gemisch von Nitrobenzol u. NaOH-Lsg., so kann man verschiedene Prodd. erhalten. Fügt man die Sulfatlsg. bei Zimmertemp. sehr rasch hinzu, so resultieren 99% Anilin. Beim Zufügen im schnellen Tropfen in der Siedehitze erhält man 58%, bei sehr langsamem Hinzufügen bei 75° nur 20% Anilin, 60% Hydrazobenzol, 14% Azoxybenzol. Gibt man zu dem sd. Gemisch langsam nur so viel FeSO₄, als zur Reduktion bis zum Hydrazobenzol erforderlich ist, so entstehen 33% Anilin u. 58% Hydrazobenzol. Fügt man langsam zum sd. Gemisch die für die Reduktion bis zum Azoxybenzol berechnete Menge FeSO₄, so erhält man 18% Anilin und 76% Azoxybenzol. Azobenzol kann durch Oxydation des Hydrazobenzols mittels Nitrobenzol entstehen.

Es werden verschiedene Gesichtspunkte vorgebracht, welche die *Verwandtschaft zwischen der chemischen und der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols* klarlegen. Durch einige Verss. wird gezeigt, daß die elektrolytische Darst. von Azobenzol nach ELBS über das Azoxybenzol geht. Eine Vermehrung der Stromdichte bewirkt eine Verminderung der Azoxybenzolmenge. (Journ. of Physical Chem. 16. 131—69. Febr. 1912. CORNELL Univ.) MEYER.

A. Mailhe und M. Murat, Über die Halogenderivate der Phenoläther. Leitet man Chlor in eine Lsg. von Phenoläther in CCl₄ in Ggw. von etwas Jod ein, so erhält man den *p*-Chlorphenyläther, C₆H₅-O-C₆H₄Cl, farblose Fl., Kp.₇₆₀ 284°, D.¹⁵ 1,2026, n_D = 1,599, Mol.-Refr. 58,0, ber. 57,5, wird durch H in Ggw. von Ni in HCl und Phenoläther zerlegt. Als Nebenprod. bildet sich *Di-p*-chlorphenyläther,

Fl., Kp. 312—315°. — In analoger Weise erhält man den *p*-Bromphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4Br$, Fl., Kp. 305°, und den *Di-p*-bromphenyläther, $BrC_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Br$, F. 54°, Kp. 338—340°. — *o*-Kresyläther liefert unter den gleichen Bedingungen *Monochlor-o*-kresyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$, Kp. 308—310°, und *Dichlor-o*-kresyläther, dickliche Fl., Kp. 328—330°, *m*-Kresyläther den *Monobrom-m*-kresyläther, Kp.₇₆₀ 330°, D.¹⁰ 1,4162, und den *Dibrom-m*-kresyläther. *p*-Kresyläther endlich liefert den *Monochlor-p*-kresyläther, Kp.₇₆₀ 315°, D.¹⁰ 1,1800, den *Dichlor-p*-kresyläther, Kp.₂₀ 240—245°, D.¹⁰ 1,3007, den *Monobrom-p*-kresyläther, Kp.₇₆₀ 330—333°, D.¹⁰ 1,4170, und den *Dibrom-p*-kresyläther, F. 131°, zers. sich bei der Dest., selbst im Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 601—4. [26/2.*].) DÜSTERBEEN.

Th. Zincke und Fr. Schütz, *Über 1,4-Aminonaphthylmercaptan. I.* Das dem 1,4-Aminophenylmercaptan (vgl. ZINCKE, JÖRG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3362; 44. 614; C. 1909. II. 1639; 1911. I. 1122) entsprechende Naphthalinderivat (II.) läßt sich aus 1,4-Acetaminonaphthalinsulfochlorid (I.) durch Reduktion u. Verseifung des entsprechenden 1,4-Acetaminonaphthylmercaptans darstellen. In seinem Verhalten gleicht es der Phenylverb., ist aber eine weit schwächere Base; seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Mit Benzaldehyd reagiert es leicht unter B. der Verb. III., welche einerseits eine SCHIFFSche Base, andererseits ein Mercaptal ist; SS. spalten leicht den am N gebundenen, Alkalien den an S gebundenen Benzaldehyd ab. Durch geeignete Oxydation geht sowohl das Aminomercaptan II., als auch dessen Acetverb., leicht in ein Disulfid (IV.) über. Aus dem Acetylmercaptan läßt sich durch Einw. von Halogenen ein Chlorid, bezw. Bromid darstellen, welche zur Klasse der Arylschwefelhalogenide (V.) gehören. Die Methylverb. des Mercaptans (VI.)



ist gegen Oxydationsmittel empfindlich, hat aber nicht wie das Phenylderivat in eine gut charakterisierte Farbbase umgewandelt werden können. Beständiger ist die Acetylverb., sie verhält sich wie ein einfaches Sulfid, gibt ein Dibromadditionsprod. (VII.) u. läßt sich zum Acetylsulfoxyd und Acetsulfon (VIII.) oxydieren. Das Acetsulfoxyd wird durch HBr-Gas in das Dibromid VII. übergeführt. — Das Sulfoxyd (IX.) wird durch Eg., das Sulfoxyd wird durch Eg.-HCl reduziert, zugleich bilden sich im Kern substituierte Halogenderivate (X.). — Mit Jodmethyl geht das Aminomethylsulfid VI. in das Dimethylderivat XI. über; eine quaternäre Verb. hat sich nicht darstellen lassen, ebensowenig ein Sulfoniumsalz. Mit Benzaldehyd bildet sie eine SCHIFFSche Base, von welcher sich bei Ausschluß von W. intensiv rote Salze isolieren lassen.

Experimenteller Teil. 1,5-Acetaminonaphthalinsulfochlorid (I.); aus kry-

stallwasserhaltigem *Natriumnaphthionat* mit Essigsäureanhydrid u. dann mit PCl_5 ; gibt in A. mit konz. HCl und Zinkstaub über die Acetylverb. *1,4-Aminonaphthylmercaptan* (*1,4-Aminothionaphthol*), $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$ (II.); gelbe, lichtbrechende Nadeln (aus Ä.); F. 91—93°; ll. in A. und Methylalkohol, Eg. etc., zll. in Bzl., wl. in Bzn.; zers. sich bei der Vakuumdest. unter B. von α -Naphthylamin; oxydiert sich in alkal. Lsg. rasch zum Disulfid. — HCl -Salz; farblose Nadeln. — Sulfat; schwach gelbliche Blättchen. — Acetylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONS}$; gelbliche Nadeln (aus A.); F. 173°; ll. in h. Eg.; gibt mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverb., $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, weiße Krystalle (aus Bzl.); F. 152°; ll. außer in Bzn. u. Ä. — Verb. $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$ (III.); aus *1,4-Aminonaphthylmercaptan* und Benzaldehyd in A.; feinkrystallines, gelbes Pulver; F. 68°; ll. in Bzl., Ä. u. Eg., wl. in Bzn. u. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *p,p'*-*Diaminodinaphthyldisulfid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (IV.); aus *p*-Aminonaphthylmercaptan in A. oder alkal. Lsg. u. 30% ig. H_2O_2 ; messingglänzende Nadelchen (aus sd. A. + h. W.); F. 168°; wl. in Methylalkohol, l. in Eg.; ist eine schwache Base, die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. — Diacetylverb., $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$; entsteht auch bei der Reduktion des Acetaminonaphthalinsulfochlorids, sowie bei der Oxydation des Acetaminomercaptans; hellgelbe, wl. Nadeln (aus Eg.); F. 265°.

1,4-Acetaminonaphthylschwefelchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONClS}$ (vgl. V.); aus Acetaminonaphthylmercaptan in Chlf. oder CS_2 und Cl unter Abkühlung; hellgelbes Pulver; l. in Bzl. etc. mit intensiv gelber Farbe, wl. in Ä., kaum l. in Bzn.; ist sehr reaktionsfähig; gibt mit Alkohol, Eg. und Ameisensäure das Disulfid; gibt in Chlf. mit Aceton das *1-Acetaminonaphthyl-4-acetylthio*sulfid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_3\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$; entsteht auch aus Chloraceton und einer Lsg. von *1,4-Acetaminonaphthylmercaptan* in verd. NaOH ; Blättchen (aus A.); F. 163°; ll. in h. Eg. — *1,4-Acetaminonaphthylschwefelbromid*; Hydrobromid desselben, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONBrS}$, HBr (vgl. V.); aus Acetaminomercaptan, CS_2 u. Br in CS_2 ; eigelbes, unl., krystallinisches Pulver; spaltet über H_2SO_4 HBr ab unter Orange- u. Amorphwerden; zers. sich mit A., Eg., α -Naphthol, Anilin etc. in Diacetdiaminodinaphthylsulfid. — Bei Einw. von überschüssigem Brom auf *1,4-Acetaminomercaptan* in Chlf. wird die Mercaptangruppe abgespalten und man erhält das *Hydrobromid des 4-Brom-1-acetnaphthalids*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$, HBr ; strohgelbe Nadeln (aus Eg.); erweichen bei 180—200°; zers. sich bei 205° unter Schäumen.

[*1,4-Aminonaphthyl*]-*methylsulfid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NS}$ (VI.); aus der Acetylverb. (vgl. unten) in A. mit konz. HCl ; farblose, am Licht violett werdende Nadeln (aus Bzn.); F. 54°; ll. in Eg., Alkoholen, Chlf. , Aceton u. Ä., l. in Bzl.; die Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz; ist gegen Oxydationsmittel empfindlich; läßt sich mit Amylnitrit diazotieren. — HCl -Salz; Nadeln oder glänzende Blätter. — Benzal-[*1,4-aminonaphthyl*]-*methylsulfid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$; schwefelgelbe, ll. Nadeln; F. 56°; wl. in Methylalkohol u. A., sowie in Eg.; gibt mit HCl ein feurigrotes Salz; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — [*1,4-Acetaminonaphthyl*]-*methylsulfid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ONS}$; aus Aminonaphthylmethylsulfid u. Essigsäureanhydrid; aus *1,4-Acetaminonaphthylmercaptan* in NaOH u. Dimethylsulfat; weiße Nadeln (aus A.); F. 193°; zll. in h. Eg., Methylalkohol, wl. in Bzl., Bzn. u. Ä.; gibt in Eg. mit Br ein *Dibromadditionsprodukt*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ONBr}_2\text{S}$ (VII.); dunkelrotes, krystallinisches Pulver; F. 157° unter Zers., kaum l. in Eg., Chlf. u. Bzl., unl. in Ä.; zers. sich an feuchter Luft langsam; Natriumbisulfid entzieht Br unter B. von reinem Acetaminonaphthylmethylsulfid; mit W. gibt es langsam das Sulfoxyd; beim Kochen mit Eg. wandert 1 Br -Atom in den Kern; erhitzt man dann noch mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat u. verseift die aus Eg. umkrystallisierte Acetylverb. mit alkoh. HCl , so erhält man [*1,2,4-Aminobromnaphthyl*]-*methylsulfid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NBrS}$ (X.); Nadeln (aus 50% ig. A.); F. 138°; ll. in Eg., Aceton, Chlf. etc., wl. in Bzn. u. h. W. — Acetylverb., $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ONBrS}$; Nadeln (aus Eg.);

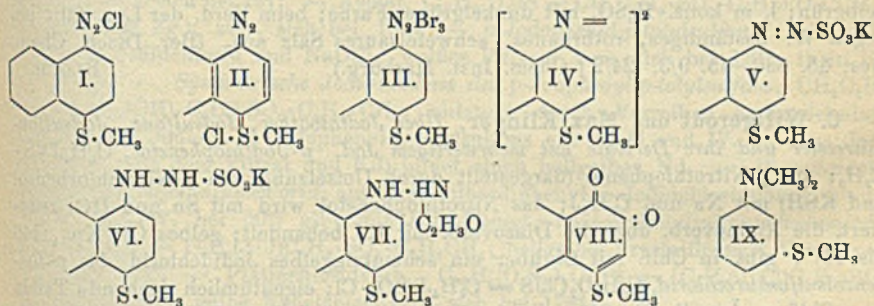
F. 232°; wl. in A. — [*1,4-Dimethylaminonaphthyl*]-methylsulfid, $C_{13}H_{15}NS$ (XI.); aus *1,4-Aminonaphthylmethylsulfid* oder dessen Acetverb. mit Jodmethyl; fast farbloses, schwach riechendes Öl; Kp_{16-17} 199°; ll. außer in Methyl- u. Äthylalkohol; die Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. — Die Salze werden von W. stark hydrolytisch gespalten. — HJ-Salz; reguläre oder quadratische Tafeln (aus 12 Tln. Methylalkohol); Zersetzungspunkt 171—173°; wl. in A.; gibt in Methylalkohol mit Jod ein *Perjodid*, $C_{13}H_{15}NS \cdot HJ \cdot J_2$; grüne, metallischglänzende Nadeln; ll. in Eg. — [*1,4-Aminonaphthyl*]-methylsulfoxyd, $C_{11}H_{11}ONS$ (IX.); aus *Acetaminonaphthylmethylsulfid* in Eg. u. 30%ig. H_2O_2 ; man verseift mit alkoh. Kali; Krystalle (aus Chlf. + Bzl.); F. 171—172°; ll. in Eg., Methylalkohol u. A.; die Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. — Die Salze sind in W. nur wenig hydrolytisch gespalten. — HCl-Salz; Nadeln (aus A.); die Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter B. eines gechlorten Methylsulfids. — Sulfat, in k. W. wl. Blättchen. — Acetylverb., $C_{13}H_{13}O_2NS$; zu Büscheln vereinigte, schwach rötliche Blättchen (aus W.); F. 183—184°; sl. in Chlf. und Eg., ll. in A. u. Methylalkohol, wl. in Ä. u. Bzl.; l. in 25 Tl. sd. W.; krystallisiert auch in einer Form mit $\frac{1}{2}H_2O$; kleine, farblose Krystalle; verfl. sich bei 109—111°; geht beim Umkrystallisieren, auch aus h. W., in die wasserfreie Form über; gibt mit H_2O_2 das entsprechende Sulfon; mit trockenem HBr in Chlf. das Dibromadditionsprod. VII. — [*1,2,4-Aminochloronaphthyl*]-methylsulfid, $C_{11}H_{10}NClS$ (vgl. X.); aus *1,4-Aminonaphthylmethylsulfoxyd* in Eg. u. konz. HCl; man zers. das HCl-Salz mit alkoh. NH_3 ; fast farblose, nadelförmige Krystalle (aus Bzn.); F. 71°; ll. in Eg., Chlf., Bzl. usw.; wl. in Ä.; die Lsgg. fluorescieren blau. — HCl-Salz; Nadeln. — Bei Anwendung von HBr entsteht die entsprechende Bromverb. — [*1,4-Aminonaphthyl*]-methylsulfon, $C_{11}H_{11}O_2NS$; aus *1,4-Acetaminonaphthylmethylsulfid* in Eg. und überschüss. Perhydrol; zur Abspaltung der HCl wird mit A. und konz. HCl gekocht; schwach rote Blätter; F. 175°; ll. in Eg., zwl. in A. u. Methylalkohol. — HCl-Salz; schweres Krystallpulver; zers. sich bei etwa 247°; zwl. in h. W. — Acetylverb.; schiefwinklige Blätter (aus Eg.); F. 236°; wl. in Methyl- und Äthylalkohol; kaum l. in Bzl. etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 471—83. 24/2. [19/2.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

Th. Zincke und Fr. Schütz, *Über 1,4-Aminonaphthylmercaptan. II.* Die Verss. betreffen hauptsächlich die *Einw. von salpetriger Säure auf Aminonaphthylmethylsulfid* (vgl. vorst. Ref. VI.) u. auf [*Dimethylaminonaphthyl*]-methylsulfid (vorst. Ref. XI.). Die Aminoverb. VI. läßt sich mittels Amylnitrit in ein sehr beständiges Diazoniumchlorid überführen, von welchem die Vf. vorläufig Formel I. annehmen, mit welcher aber manche seiner Eigenschaften nicht übereinstimmen. So ist diese Verb. intensiv grün gefärbt, was auf eine chinoide Verb. mit einwertigem Schwefel, wie Formel II., hinweist. Für diese Auffassung könnte auch sprechen, daß sowohl das zugehörige Aminosulfoxyd, als auch das Aminosulfon, welche bereits vier-, bzw. sechswertigen Schwefel enthalten, farblose oder nur wenig gefärbte Diazoniumsalze geben. Die Diazoverb. reagiert mit β -Naphthol u. Dimethylanilin in normaler Weise, es entstehen Azofarbstoffe. Ein Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl, Halogen oder Cyan hat sich nicht erreichen lassen. Mit Br bildet sich ein beständiges Perbromid (III.), das aber nicht in ein Diazoimid übergeführt werden konnte. $SnCl_4$ bewirkt Reduktion, nicht zu einem Hydrzinderivat, sondern zur ursprünglichen Aminoverb. Ebenso führt freie schweflige S. Reduktion zur Aminoverb. herbei; gleichzeitig entsteht eine gelbrote, zersetzliche Verb., vielleicht das Diazoaminderivat der Reihe. Mit neutralem schwefligsaurem Alkali reagiert das Diazoniumchlorid (nicht glatt) unter B. der symmetr. Azoverb. IV., dagegen entstehen mit sauren schwefligsauren Salzen sehr glatt beständige Diazosulfonate (V.). In konz. HCl lösen sich diese Sulfonate mit blutroter Farbe, die allmählich in Grün übergeht; die Lsg. enthält neben SO_2 das Diazoniumchlorid (I.); beim Erwärmen mit

verd. HCl bildet sich dagegen ein wl. roter Körper. Brom spaltet ebenfalls SO_2 ab, es entsteht das Perbromid (III.); SnCl_2 bewirkt Rückbildung des Aminosulfids, mit Zinkstaub u. verd. Essigsäure bilden sich dagegen die Hydrazinsulfonate (VI.). — Die Hydrazinsulfonate gehen mit konz. HCl wie die Diazosulfonate mit blutroter Farbe in Lsg.; verd. man mit W., so tritt Zers. ein in die ursprüngliche Amino-verb., N, NH_3 , SO_2 u. H_2SO_4 , wahrscheinlich hat eine gegenseitige Oxydation und Reduktion stattgefunden, wobei sich 2 Mol. Hydrazinsulfosäure zu NH_3 , Sulfaminsäure und Diazosulfosäure umsetzten; durch Zerfall der beiden Sulfoverbb. entstehen die weiteren Prodd. Auch mit verd. SS. tritt weitgehende Zers. der Hydrazinsulfosäure ein; daher konnte das Hydrazin nur in Form der Acetylverb. (VII.) isoliert werden.

Aus [Dimethylaminonaphthyl]-methylsulfid u. Amylnitrit entsteht das Sulfmethyl- β -naphthylchinon (VIII.). Der Verlauf dieser Rk. ist schwer zu deuten. 1,3-Dimethylaminophenylmercaptan (IX.) geht unter dem Einfluß von HNO_2 nicht direkt, sondern erst über die Nitroso- und Oxynitroverb. in das Chinon über. Sulfomethyl- β -naphthochinon gibt mit o-Phenylendiamin ohne Abspaltung der Schwefelgruppe ein Naphthazinderivat. Bei Einw. von Anilin wird dagegen Methylmercaptan abgespalten u. das Mono- oder Dianilid des β -Naphthochinons gebildet. Auch mit Alkali tritt Zers. ein; es bildet sich Oxy- α -naphthochinon, mit Chlor Dichlor- β -naphthochinon.



Experimenteller Teil. 1,4-Sulfmethylnaphthalindiazoniumchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{ClS}$ (I); aus 1,4-Aminonaphthylmethylsulfid in A. mit konz. HCl u. Amylnitrit; zesisgrüne Nadeln oder Blättchen (aus absol. A. + Ä.); zers. sich bei 120° ; verpufft in der Flamme schwach; wird durch Schlag nicht zur Explosion gebracht; II. in W. mit tief dunkelgrüner Farbe, unl. in Bzl.; hält sich in reinem Zustand längere Zeit. — Perbromid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}_3\text{S}$ (III.); olivfarbene Nadeln (aus h. Eg.); zers. sich bei 135° ; Aceton entzieht Br und bildet des Diazoniumbromid zurück. — 4-Sulfmethyl-2-oxo-1,1'-azonaphthalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ (IV.); aus dem Diazoniumchlorid I in W. u. alkal. β -Naphthollsg., metallisch grünlänzende Krystallwarzen von rotem Bruch; wl. in Aceton u. Eg. — 4-Sulfmethylnaphthalin-1,1'-azo-4'-dimethylaminobenzol, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$; aus dem Diazoniumchlorid I in Chlf. und Dimethylanilin; glänzende, purpurrote Blätter (aus Chlf. + Methylalkohol); F. 155° ; II. in k. Bzl., wl. in Eg. und Ä., sowie in A. und Bzn. — Das HCl-Salz ist ein grün schillerndes Krystallpulver, in essigsaurer Lsg. blau und gibt hydrolytisch, sowie im Vakuum HCl wieder ab. — 4,4'-Disulfmethyl-1,1'-azonaphthalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$ (IV.); dunkelrote, metallisch grünschimmernde Prismen; zll. in Chlf. und Bzl., wl. in Eg. u. A., kaum I. in Ä.; gibt mit SnCl_2 1,4-Aminonaphthylmethylsulfid. — 1,4-Sulfmethylnaphthalindiazosulfosaures Kalium, $\text{K}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$; aus dem Diazoniumchlorid I, Natriumdisulfit und KCl-Lsg.; gelbe Blättchen; glänzende Flitter (aus 200 Tln. 96% ig. A. + dem gleichen Vol. Ä.); schm. bei etwa 220° unter Zers.; zll. in h. W. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$;

leuchtend gelbe Flitter (aus 80%ig. Aceton); Zers.-Punkt 200°; leichter l. als das K-Salz. — Ba-Salz; gelbe Blättchen; kaum l. in h. W. — Ag-Salz; gelbgrüne Nadeln (aus h. W.). — Die freie S. bildet gelbe Flocken, die leicht SO₂ abspalten. — *1,4-Sulfmethyl-naphthylhydrazinsulfosaures Kalium*, K·C₁₁H₁₁O₃N₂S₂ (VI.); aus dem Diazokaliumsulfonat, Zinktaub und Essigsäure; farblose, beim Aufbewahren gelbbraun werdende Nadeln (aus h. W. + KCl); Zers.-Punkt 199–200°; auch die Lsgg. färben sich an der Luft gelb und braun. Die Hydrazinsulfonate reduzieren Cu- und Ag-Salze in neutraler Lsg. — Ba·C₂₂H₂₂O₆N₄S₄; dünne Nadeln, in W. kaum l.; färbt sich beim Aufbewahren kaum gelblich. — Acetylverb. des *1,4-Sulfmethyl-naphthylhydrazins*, C₁₈H₁₄ON₂S (VII.); aus dem Hydrazinbariumsulfonat (vgl. VI.) beim Kochen mit Aceton und $\frac{2}{1}$ -n. HCl; das Öl des freien Hydrazins wird mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetyliert; Blätter (aus A.); F. 216°; zll. in h. Eg.; wl. in Bzl., Chlf. und Ä.

4-Sulfmethyl-1,2-naphthochinon, C₁₁H₈O₂S (VIII.); aus 1,4-Dimethylaminonaphthylmethylsulfid in Ameisensäure und Amylnitrit; braunrote, glänzende Nadeln (aus Bzl.); F. 197°; zll. in h. A. und Eg., wl. in Ä. und Bzn.; gibt mit SnCl₂ ein farbloses Hydrochinon; gibt, in Eg. suspendiert, mit Cl *Dichlor-β-naphthochinon*, dicke, hellrote Blätter (aus Eg.); F. 185°. — *4-Sulfmethyl-[naphtho-1,2-phenazin]*, C₁₇H₁₂N₂S; aus Sulfmethyl-naphthochinon in Eg. mit o-Phenylendiamin; gelbe, glänzende, flache Nadeln (aus absol. A.); F. 170°; zll. in Bzl., l. in Bzn. u. Eg.; die Lsgg. fluorescieren gelbgrün; l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelgrüner Farbe; beim Verd. der Lsg. fällt ein gegen W. beständiges, rotbraunes, schwefelsaures Salz aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 636–45. 9/3. [24/2.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

C. Willgerodt und Max Klinger, *Über Jodthioäther, Jodsulfone, Jodsulfonsäureester und ihre Derivate mit mehrwertigem Jod. p-Jodthiophenetol*, C₈H₄J·S·C₆H₅; aus p-Nitrothiophenol (dargestellt durch Umsetzung von p-Nitrochlorbenzol und KSH) mit Na und C₆H₅J; das Nitrothiophenetol wird mit Sn und HCl reduziert, die Aminoverb. über die Diazoverb. mit KJ behandelt; gelbes Öl; Kp.₁₁ 146 bis 147°; gibt in Chlf. mit Cl über ein schmutziggelbes Jodidchlorid das *p-Jodbenzolsulfosäurechlorid*, C₆H₄O₂ClJS = C₆H₄J·SO₂·Cl; eigentümlich riechende Tafeln (aus Chlf. u. Ä.); F. 83–84°; gibt in Methylalkohol *Jodbenzolsulfosäuremethylester*, C₇H₇O₂JS; Rhomboeder; F. 74°; gibt in Chlf. mit Cl *p-Jodidchloridbenzolsulfosäuremethylester*, C₇H₇O₂Cl₂JS = C₆H₄(SO₂CH₃)(JCl₂); gelb, krystallinisch; geht mit Na₂CO₃-Lsg. in *p-Jodosobenzolsulfosäuremethylester*, C₇H₇O₂JS = C₆H₄(SO₂CH₃)JO, über; gelblichweiß; zers. sich bei 176–178°; gibt mit Eg. das Acetat, C₁₁H₁₃O₂JS. — *p-Jodobenzolsulfosäuremethylester*, C₇H₇O₂JS = C₆H₄(SO₂CH₃)(JO₂); aus dem Jodosoester mit NaOCl und wenig Eg. — *p-Jodphenyläthylsulfon*, C₉H₉O₂·S·C₆H₄J; aus p-Jodthiophenetol in Eg. und CrO₃; weißes Pulver (aus A.); F. 83°; gibt in Chlf. mit Cl *p-Jodidchloridphenyläthylsulfon*, C₉H₉O₂Cl₂JS = JCl₂·C₆H₄·SO₂·C₂H₅; grünlichgelbes, krystallinisches Pulver; zers. sich bei 118°; gibt mit Eg. *p-Jodacetatphenyläthylsulfon*, C₁₂H₁₅O₂JS = J(O₂C₂H₃)₂·C₆H₄·SO₂·C₂H₅; monokline Nadeln; F. 167–170°. — Aus dem p-Jodidchloridphenyläthylsulfon mit NaOCl u. Eg. bildet sich *p-Jodphenyläthylsulfon*, C₈H₉O₂JS; weiße Oktaeder (aus Eg. oder W.); Explosionspunkt 220°. — *p-Jodphenylphenylsulfid*, C₁₂H₉JS = JC₆H₄·S·C₆H₅; aus alkoh. Natriumthiophenolat und alkoh. p-Nitrochlorbenzollsg. wird das Mononitrophenylsulfid, aus diesem das p-Monojodnitrophenylsulfid dargestellt und dieses in konz. H₂SO₄ gel. und das beim Erkalten ausgeschiedene Sulfat über die Diazoverb. mit KJ in die p-Jodphenyljodphenylverb. übergeführt; weiße Blättchen (aus A.); F. 35°; Kp.₁₁ 230°; geht in Eg. mit K₂Cr₂O₇ in *p-Jodphenylphenylsulfoxyd*, C₁₂H₉O₂JS, über; weiße, rhombische Krystalle (aus A. und Ä.); F. 106°. — *p-Jodphenylphenylsulfon*, C₁₂H₉O₂JS; aus dem p-Jodsulfid in Eg. und CrO₃; besser aus p-Jodbenzol-

sulfochlorid in Bzl. und CS_2 mit AlCl_3 ; weiße Nadeln (aus A.); F. 141°; gibt in Chlf. mit Cl *Mono-p-jodidchloridphenylphenylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2\text{JS}$; rhombische Kristalle (aus Chlf.); zers. sich bei 130°; gibt mit Na_2CO_3 *p-Jodosophenylphenylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{JS}$; schwach gelb gefärbtes Pulver von starkem Jodosogeruch (aus Bzl.); zers. sich bei 210°. — Acetat desselben, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{JS}$; Nadeln (aus Eg.); zers. sich bei 195°. — *p-Jodophenylphenylsulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{JS}$; aus Jodosophenylsulfon u. NaOCl und Eg; weiße Blättchen (aus Eg. oder W.); Explosionspunkt 220—223°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 189—98. 6/2. 1912. [September 1911.] Freiburg i. B.) BLOCH.

C. Willgerödt und Max Plocksties, *Über Jodsulfone und ihre Derivate mit mehrwertigen Jod*. *p-Jodphenyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{JS} = \text{JC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, aus p-Jodphenylsulfochlorid, Toluol und AlCl_3 ; Rhomben (aus A.); F. 162°; gibt in Chlf. mit Cl *p-Jodidchloridphenyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{JS}$; schwefelgelbe Nadeln; Zersetzungspunkt 120°. — Eine Pyridinverb., das *p-Tolyl-p-phenyljodidchloridsulfonpyridin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{JS} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$, $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, entsteht beim Chlorieren von p-Jodphenyl-p-tolylsulfon in wss. Pyridinlsg.; Zersetzungspunkt 118 bis 120°. — *p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{JS}$; aus p-Jodidchloridphenyl-p-tolylsulfon mit Sodalsg. und dann mit wenigen cem NaOH ; man zieht unreine Prodd. mit Toluol oder Bzl. aus (Aryljodide lassen sich sowohl aus Jodoso-, als auch aus Jodoverbb. leicht mit Toluol und Bzl. ausziehen); schwach gelbgefärbtes Pulver; zers. sich bei 197°. — Acetat, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{JS} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$; Nadeln (aus Eg.); zers. sich bei 180°. — *p-Jodophenyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{JS}$; aus dem Jodidchlorid und NaOCl ; weißes Pulver; zers. sich bei 320°; ll. in Eg., wl. in W. — *Symmetrische Jodiniumbase des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{JOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$; entsteht durch Verreiben äquimolekularer Mengen des Jodoso- u. Jodophenyl-p-tolylsulfons mit Ag_2O und W. — Das Jodid der Base (aus dem Filtrat und KJ) bildet einen hellgelben Nd. — *Phenyl-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumchlorid*; aus Quecksilberdiphenyl, p-Jodidchloridphenyl-p-tolylsulfon und W. bei 50°; gibt mit KJ *Phenyl-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumjodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{J}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{J} \cdot \text{J})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; hellgelbe, krystallinische Verb.; zers. sich bei 132°. — Platinchloridverb., $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2\text{J}_2\text{Cl}_6\text{Pt} = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{J} \cdot \text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]_2\text{PtCl}_4$; gelbe Nadelchen; zers. sich bei 178°.

p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{JS} = \text{JC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; aus p-Jodphenyl-p-tolylsulfon in Eg. und CrO_3 ; farblose Nadeln (aus Eg.); F. 293°; sublimierbar. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{JS}$; Nadeln (aus h. W.). — $\text{Na} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{JS}$; zu Büscheln gruppierte Nadeln. — Die S. gibt, in Nitrobenzol gel., mit Cl das *p-Jodidchloridphenyl-p-benzoesäuresulfon*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2\text{JS} = \text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; gelb, krystallinisch. — *p-Jodphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{JS}$; Nadeln (aus Aceton); F. 140°; l. in A., Chlf. und Toluol; gibt in Chlf. mit Cl *p-Jodidchloridphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{JS}$; gelbe, krystallinische M.; gibt mit Na_2CO_3 und NaOH *p-Jodosophenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{JS}$; schwach gelbes Pulver; zers. sich bei 235°.

p-Jodphenyl-p-xylylsulfon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{JS} = \text{JC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ^(1,4); aus p-Jodphenylsulfochlorid, p-Xylol und AlCl_3 ; vierseitige Prismen (aus A.); F. 115°; gibt in Chlf. mit Cl *p-Jodidchloridphenyl-p-xylylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{JS}$; gelbe Nadeln; zers. sich bei 138°; gibt mit Sodalsg. und NaOH *p-Jodosophenyl-p-xylylsulfon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{JS}$; schwach gelbes Pulver; zers. sich bei 134°. — *Phenyl-p-xylyl-p-phenylsulfonjodiniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{J} \cdot \text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, aus p-Jodidchloridphenyl-p-xylylsulfon, Quecksilberdiphenyl und Chlf. — $\text{C}_4\text{OH}_3\text{O}_4\text{J}_2\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$; Nadeln; zers. sich bei 182°. — *Phenyl-p-xylyl-p-phenylsulfonjodiniumjodid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{J}_2\text{S}$; aus dem Jodiniumchlorid und KJ; hellgelbe, krystallinische M.; zers. sich bei 135°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 198—207. 6/2. 1912. [Oktober 1911.] Freiburg i/Br.) BLOCH.

A. Haller, *Darstellung des Diphenyl-1,5-tetramethyl-2,2,4,4-pentanons-3 und des Phenyl-1-tetramethyl-2,2,4,4-pentanons-3, Derivate des Dibenzylacetons (Diphenyl-1,5-pentanons-3) und Phenyl-1-pentanons-3*. Wie die Arylalkylketone, bei welchen der Arylrest direkt mit der Ketongruppe verbunden ist, und die rein aliphatischen Ketone, lassen sich auch die Ketone der allgemeinen Formel $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Ar}$ und $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ nach dem Verf. von HALLER u. BAUER durch Na-Amid und CH_3J vollständig methylieren. — Das *Diphenyl-1,5-pentanon-3* (s. *Dibenzylaceton*), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Kp_{13} 205—208°, erhalten durch Reduktion von Dibenzylaceton mittels 2,5%ig. Na-Amalgams in alkoh. Lsg. in Ggw. von Essigsäure, liefert, wenn es zunächst dreimal hintereinander in äth. Lsg. mit Na-Amid u. CH_3J behandelt u. darauf nochmals der gleichen Behandlung in Ggw. von Bzl. unterworfen wird, *Tetramethyldibenzylaceton (Diphenyl-1,5-tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3)*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ölige Fl., Kp_{10} 203—208°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, reagiert nicht mehr mit Hydroxylamin, Semicarbazid oder Phenylhydrazin. Werden 12 g dieses Ketons in Xylollsg. mit 1,5 g Na-Amid 3 Tage lang zum Sieden erhitzt, so tritt Spaltung in *Isobutylbenzol* und *Benzylidimethylacetamid*, weiße Blättchen aus Ä. + PAe., F. 62°, ein.

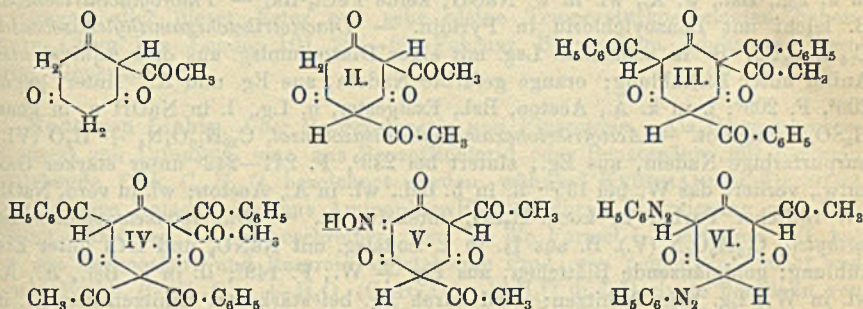
Phenyl-1-pentanon-3, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Kp_{14} 125—130°, bildet bei der gleichen Behandlung *Phenyl-1-tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_3$, Öl, Kp_{16} 139—144°, welches sich beim Erhitzen mit Na-Amid in Benzollsg. in *Trimethylacetamid*, F. 153—154°, und *Isobutylbenzol*, Kp 163—165°, spaltet. Auch das *Phenyl-1-tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3* reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid. — *Benzylaceton* läßt sich nicht in analoger Weise methylieren, sondern verharzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 555—59. [26/2.*])

DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Umlagerung eines Phloroglucinderivats in ein solches des Triketohexamethylens. II*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2736; C. 1909. II. 807.) Vf. untersucht zunächst, welche der in der I. Mitteilung beschriebenen Umlagerung ähnliche Rkk. schon bekannt sind. — Beim Erhitzen von *Resorcin* mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink wird nicht, wie NENCKI und SIEBER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 23. 150) angeben, *Resacetophenon*, sondern im wesentlichen dasselbe *Resodiacetophenon* gebildet, das EIJKMAN (Chemisch Weekblad 2. 59; C. 1905. I. 814) durch Erhitzen von *Resorcindiacetat* mit Chlorzink erhalten hat; es entsteht auch aus 1 Tl. *Resacetophenon* und 2 Tln. Chlorzink in 5 Tln. Eg. und 1 Tl. POCl_3 bei Siedtemp. oder nach der Vorschrift von NENCKI zur Darst. von Diketonen durch Erhitzen von 10 g *Resorcin*, 15 g sublimiertem Eisenchlorid und 30 g *Acetylchlorid*. — Bei dem *Diacetat* und *Dibenzoat des Resodiacetophenons* (letzteres schm. bei 121—122° und wird durch NaOH schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich verseift; vgl. TORREY, KIPPER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 836; C. 1908. II. 308) ist eine nochmalige Umlagerung nicht durchführbar. — Es ergibt sich hieraus, daß die *Darst. von Oxyketonen aus Phenolen* mit Säurechloriden und Kondensationsmitteln allgemein so zu erklären ist, daß erst *Acylierung* an Sauerstoff und dann *Umlagerung* eintritt, wobei die Reaktionsprodd. wahre Benzolderivate bleiben.

Es wurden zunächst noch folgende Substanzen auf ihre Umlagerungsfähigkeit hin geprüft: *Tribromphloroglucintriacetat* blieb beim Erhitzen mit Chlorzink bis 175° im wesentlichen unverändert, bei 200° trat Verkohlung ein. — *Trichlorphloroglucintriacetat* ergab erst bei 190° mit Chlorzink *Trichlorphloroglucin*. — *1,3,5-Triacetyltriimidobenzol* beginnt sich mit Chlorzink bei ca. 210° tiefgreifend zu zers. — *Triacetotriketohexamethylen* ließ sich durch Einw. von 7,3%ig. NaOH bei Zimmer-temp. partiell verseifen unter B. der Mono- und Diacetoverb. (I. und II.; vgl. den experimentellen Teil); einer völligen Entacetylierung jedoch setzt das Mol. einen

so großen Widerstand entgegen, daß auch gleichzeitig eine Umlagerung dabei eintritt. Die drei mit dem Sternchen bezeichneten H-Atome der Triacetoverb. in der Gruppierung $\cdot\text{CO}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ lassen sich durch Benzoylgruppen ersetzen, merkwürdigerweise aber nicht durch die Acetylgruppe; analog verhalten sich die Verb. I. u. II. Die Acidität steigert sich von der Triaceto- zur Monoacetoverb. hin. — Während die Triacetoverb. kein Oxim und kein Azoderivat gibt, gibt der Diacetkörper (II.) ein Monoxim (V.) und eine Monoazoverb., der Monoacetkörper (I.) ein Dioxim und einen Diazkörper (VI.).



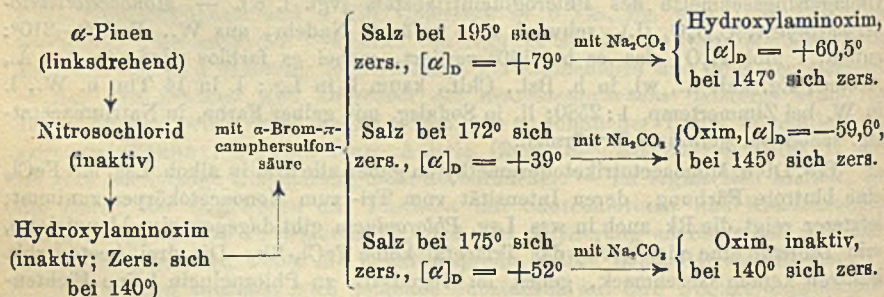
Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Georg Kretzschmar.) *Phloroglucintriacetat* wird am besten durch 1-stdg. Erhitzen mit der gleichen Menge geschm. Natriumacetats und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt; nimmt im Gegensatz zu seinem Isomeren in Pyridinlsg. keine Benzoylgruppe auf; unl. in Alkali. — *Diacetylphloroglucin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, B. neben der Triacetylverb. bei Anwendung von nur 2 Tln. Essigsäureanhydrid oder aus 4 g wasserfreiem Phloroglucin, 2 g geschm. Natriumacetat, 6 g Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Blättchen, aus h. W., F. 104°; l. in A., Ä., Aceton, Eg. in der Kälte und in h. Bzl., swl. in Lg.; wird von 10%ig. Sodalsg. bei gewöhnlicher Temp. ziemlich rasch verseift. — *Diacetotriketohexamethylen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (II.), Nadeln, aus Bzl., F. 168°; in A., Ä., Aceton, Eg., Sodalsg. kalt l. mit schwach gelber Farbe, heiß l. in Bzl., Chlf., Natriumacetatlg.; kaum l. in Lg. und W.; enthält $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das es bei 125° verliert. Es entsteht auch als Nebenprod. aus dem alkoh. Extrakt der Umlagerungsschmelze des Phloroglucintriacetats (vgl. I. c.). — *Monoacetotriketohexamethylen*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (I.), schwach rosa gefärbte Nadeln, aus W., F. 209—210°; enthält 1 Mol. H_2O , das es bei 140° verliert, wobei es farblos wird; in A., Ä., Aceton, Eg. kalt ll., wl. in h. Bzl., Chlf., kaum l. in Lg.; l. in 14 Tln. h. W., l. in W. bei Zimmertemp. 1 : 2580; ll. in Sodalsg. mit gelber Farbe, in Natriumacetatlg. schon bei gelindem Erwärmen.

Tri-, Di- u. Monoacetotriketohexamethylen geben alle drei in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 eine blutrote Färbung, deren Intensität vom Tri- zum Monoacetkörper zunimmt; letzterer zeigt die Rk. auch in wss. Lsg. *Phloroglucin* gibt dagegen eine blaviolette, sein *Diacetat* eine violettrote, das *Triacetat* keine FeCl_3 -Rk. Die drei Acetoverbb. besitzen keinen Geschmack, geben im Gegensatz zu Phloroglucin keine Fichten-sparnk. und reduzieren ebenso wie reines Phloroglucin nicht FEHLINGsche Lsg.; sie geben abweichend von letzterem und Bleiessig keinen Nd. Das LINDT'sche Reagens (Ztschr. f. anal. Ch. 26. 260) ist auf Tri- und Diacetoverb. ohne Einw.; die Monoacetoverb. gibt nach einiger Zeit eine schwach gelbrote Färbung u. einen geringen, blaß fleischfarbenen Nd. Der Triacetkörper gibt in h. A. ein blaues, schwach grünliches, die Diacetoverb. ein moosgrünes, die Monoacetoverb. ein grasgrünes Salz. Der Triacetkörper gibt mit Br in Chlf. bei 100° im Rohr *Tribrom-*

phloroglucin; bei der Diacetoverb. findet diese Rk. bei Zimmertemp. statt, die Monoacetoverb. reagiert schon in verd., wss. Lsg., doch ist das Prod. nicht einheitlich. Triacetotriketoheexamethylen färbt metallgebeizte Baumwollstreifen schwach in gelichen Tönen an, hauptsächlich Fe, Ti, Ce und Y.

Tribenzoyldiacetotriketoheexamethylen, $C_{31}H_{22}O_8$ (IV.), B. in Pyridin mit Benzoylchlorid; Nadeln, aus A., F. 137—138°; ll. in k. Bzl., Eg., w. A., Ä., swl. in Lg., W.; wird von NaOH erst in der Wärme allmählich gel.; gibt keine $FeCl_3$ -Rk. — *Tribenzoylacetotriketoheexamethylen*, $C_{26}H_{20}O_7$ (III.), Nadeln, aus A., F. 116—117°; ll. in k. Eg., Bzl., w. Ä., wl. in w. NaOH; keine $FeCl_3$ -Rk. — *Phloroglucintribenzoat*, B. leicht mit Benzoylchlorid in Pyridin. — *Diacetotriketoheexamethylenazobenzol*, $C_{16}H_{14}O_5N_2$, B. in sodaalkal. Lsg. mit einer Diazoniumlsg. aus drei Äquivalenten Anilin unter Eiskühlung; orange gefärbte Nadeln, aus Eg. und A., sintert gegen 206°, F. 209°; l. in k. A., Aceton, Bzl., Essigester, h. Lg., l. in NaOH u. in konz. H_2SO_4 orangerot. — *Acetotriketoheexamethylen-disazobenzol*, $C_{30}H_{18}O_4N_4 + H_2O$ (VI.), purpurfarbige Nadeln, aus Eg., sintert bei 239°, F. 241—242° unter starker Gasentw., verliert das W. bei 135°; ll. in h. Bzl., wl. in A., Aceton; wl. in verd. NaOH mit rötlicher Farbe, in konz. H_2SO_4 intensiv rot. — *Diacetotriketooximinoheexamethylen*, $C_{10}H_8O_6N$ (V.), B. aus II. in k. Sodalsg. mit $NaNO_2$ und HCl unter Eiskühlung; goldglänzende Blättchen, aus Eg. + W., F. 149°; ll. in k. Bzl., A., Ä., wl. in W., Lg. beim Erhitzen; wird durch Eg. bei stärkerem Erhitzen zers.; l. in Soda mit hellroter Farbe; NaOH spaltet allmählich Hydroxylamin ab; unl. in konz. HCl; gibt mit Essigsäure u. Zn-Staub eine farblose Substanz, die sich gegen 200° zers. — *Acetotriketobisoximinoheexamethylen*, $C_8H_6O_6N_2$, B. aus I. in W. mit HCl u. $NaNO_2$; l. in k. A., Ä., Aceton, h. Bzl., Lg., W.; zers. sich leicht beim Erwärmen; zers. sich zwischen 115—120°; ll. in k., Rauch. HCl, Soda und Natriumacetatlag. Die Lsgg. geben mit $FeCl_3$ eine intensiv schwarzbraune Färbung; spaltet beim Kochen mit W. oder Eg. Hydroxylamin ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 418—27. 24/2. [30/1.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie von E. BECKMANN.) BUSCH.

Mario Mayer, *Über Pinen und Campher unter Beifügung neuer experimenteller Daten*. Vf. bespricht die bisher bekannten Unterss. über das Pinen und erörtert besonders seine Beziehungen zum Campher. Nach vergeblichen Verss. gelang Vf. die Spaltung des *Hydroxylaminoxims des Pinens* gemäß folgendem Schema:



Die Theorie sieht für das Hydroxylaminoxim des Pinens 4 optisch-aktive Formen vor; die erhaltenen 2 optischen Formen dürften daher Gemische sein. Vf. bespricht noch eingehend die Stereochemie des Pinens, doch muß bezüglich dieser Erörterungen auf das Original verwiesen werden. (Habilitationsschrift 1911, vorgelegt der physikal.-naturw. Fakultät des R. Istituto di Studi superiori in Florenz. 61 Seiten.)

ROTH-Cöthen.

Percy Faraday Frankland und Hugh Henry O'Sullivan, *Nitrioltriessigsäurementhylester*. Bei einem Vers. zur Darst. von Glycerinmenthylester aus Chlor-essigsäurementhylester und wss. NH_3 (D. 0,88) bei 90–100° wurde nur *Nitrioltriessigsäurementhylester*, $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19})_3$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 80,5°, unl. in W., ll. in w. Methylalkohol, D.^{66,3}₄ 0,9721, D.^{79,8}₄ 0,9637, D.^{90,5}₄ 0,9559, D.⁹⁴₄ 0,9510, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -78,85^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{96,0} = -77,50^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -88,22^\circ$ ($p = 1,156$ in Methylalkohol), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -87,89^\circ$ ($p = 2,749$ in Methylalkohol), erhalten. Die Mol.-Rotationen sind ungefähr dreimal so groß wie die anderer Aminoessigsäurementhylester (S. 576); diese einfache Beziehung besteht wohl nur deshalb, weil die Drehungen aller dieser Ester nur sehr kleine Temperaturkoeffizienten haben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 287–89. Februar. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

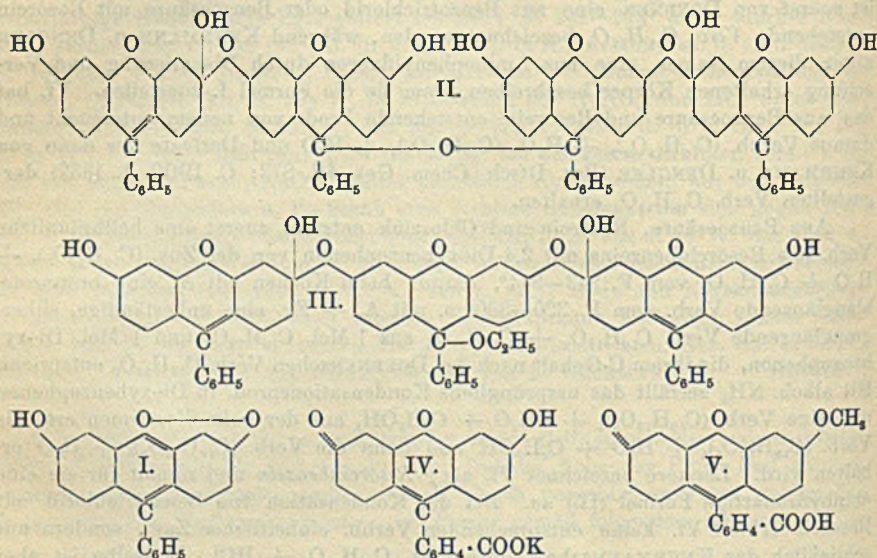
Hans von Liebig, *Über Resorcinbenzein und Fluorescein*. Als *Resorcinbenzein* ist zuerst von DOEBNER eine aus Benzotrichlorid oder Benzoesäure mit Resorcin entstehende Verb. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6$ bezeichnet worden, während KEHRMANN u. DENGLER unter diesem Namen eine aus Aminophenylfluoron durch Diazotierung und Verseifung erhaltenen Körper beschreiben, dem sie die Formel I. zuerteilen. Vf. hat das aus Benzoesäure und Resorcin entstehende Prod. von neuem untersucht und daraus Verb. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ und Derivate der dann von KEHRMANN u. DENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 873; C. 1909. I. 1332) dargestellten Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$ erhalten.

Aus Benzoesäure, Resorcin und Chlorzink entsteht zuerst eine hellbräunliche Verb. des Resorcinbenzeins mit 2,4-Dioxybenzophenon von der Zus. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ vom F. 243–244°, daraus beim Kochen mit A. eine braunrote, blauglänzende Verb. vom F. 320–330° u. mit A. + Eg. eine unbeständige, silberglänzende Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ aus 1 Mol. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$ und 1 Mol. Dioxybenzophenon, die ihrem C-Gehalt nach der DOEBNERSchen Verb. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6$ entspricht. Mit alkoh. NH_3 zerfällt das ursprüngliche Kondensationsprod. in Dioxybenzophenon und eine Verb. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aus der beim Erwärmen erst die Verb. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und dann die Verb. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten wird. Letztere bezeichnet Vf. als γ -Resorcinbenzein und nimmt für sie eine chinhydrontartige Formel (II.) an. Bei der Kondensation von Benzotrichlorid mit Resorcin erhielt Vf. keine entsprechenden Verb. einheitlicher Zus., sondern nur schließlich das KEHRMANNsche Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{HCl}$. Dasselbe ist aber ebenfalls nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)\text{HCl}$ u. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_3, \text{H}_2\text{O}, 3\text{HCl}$. Daraus erhält man die Basen $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (α -Resorcinbenzein), und als Hauptprod. $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3)_3$ (β -Resorcinbenzein), die mit 1 oder 3 Mol. A. oder mit 1 Mol. W. und 2 Mol. A. krystallisiert. Auch aus Dioxybenzophenon u. Resorcin entsteht hauptsächlich β -Resorcinbenzein. Für dasselbe nimmt Vf. die chinhydrontartige Form III. an. Die KEHRMANNsche Ansicht, daß das γ -Resorcinbenzein ein durch Nebenprodd. dunkel gefärbtes α - oder β -Resorcinbenzein sei, versucht Vf. als unrichtig nachzuweisen. Dagegen deutet er die Entstehung einer dem γ -Resorcinbenzein ähnlichen Verb. bei der Behandlung von reinem Resorcinbenzein mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd so, daß die γ -Verb. möglicherweise ein Oxydationsprod. des Resorcinbenzeins ist, was in den angenommenen Formeln nicht zum Ausdruck kommt.

Über Fluorescein. Auch vom *Fluorescein* sind zwei Formen bekannt, eine gelbe, in Ä. und A. ll., und die dunkelrote, in Ä. und A. wl. Die gelbe Form gilt als sehr labil. Die hellgelbe Form bezeichnet Vf. als α -Fluorescein. Außerdem hat Vf. aus Methylalkohol gelbe Krystalle mit einem Molekül Methylalkohol erhalten, sowie aus Ä. gelbe Krystalle von der Zus. $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5)_4, \text{H}_2\text{O}, (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_4$.

Letztere Form bezeichnet Vf. als β -Fluorescein. Dasselbe ist sehr beständig, wird aber feucht unter dem Einfluß des Lichtes in die rote Form umgelagert. Beim Erhitzen färbt es sich unter Abgabe des Ä. bei 140–150° bräunlich und unter Abgabe des W. bei 200° rot. Bei der Darst. des Fluoresceins durch Erhitzen von Dioxybenzoylbenzoesäure entsteht neben einer besonderen dunkelroten Form ein gelbes Fluorescein ($C_{20}H_{12}O_5$) + H_2O , das Vf. γ -Fluorescein nennt. Durch Erhitzen der Alkalisalze des Fluoresceins auf 300–350° erhält man ein sehr stabiles hellchamoisfarbiges Fluorescein von der Zus. $C_{20}H_{12}O_5$, das δ -Fluorescein genannt wird. Vf. nimmt als Grund für diese Verschiedenheiten an, daß die Phenyle in Triphenylmethan nicht immer frei beweglich um den Methankohlenstoff sind. Das dunkelrote Fluorescein hält Vf. für ein polymolekulares Chinhydrone des Fluoresceins.

Über Alkalisalze der Fluoresceinreihe. Während Vf. für das dunkelrote Monokalium- oder Monoammoniumsalz die chinoide Formel IV. annimmt, nimmt er bei den heller roten Dialkalisalzen eine Sprengung der Sauerstoffbrücke an.



Über die Methylester des Fluoresceins. Dem hellfarbigen Monomethylester von O. FISCHER (F. 266°) erteilt Vf. die Formel V.; der dunkelrote Monomethylester von FEUERSTEIN und WALLACH (F. 252°) kann die ihm zuerteilte Formel eines entsprechenden Carboxylesters nicht besitzen. Auch die möglichen Formeln für die übrigen Methylester diskutiert Vf. Er untersucht die Einw. von Dimethylsulfat auf verschieden stark alkalische Fluoresceinlsgg. und auf trocknes Dinatriumsalz.

Über Chinhydrone und Oxoniumsalze. Vf. nimmt an, daß es wirklich echte Zwischenglieder zwischen den Molekularvalenzverb. und den Atomvalenzverb. nicht gibt, daß man also Nebervalenzen und dergleichen nicht anzunehmen braucht, sondern daß auch die scheinbaren Zwischenglieder entweder der einen oder anderen Klasse zugehören. Die Auseinandersetzungen über die wahrscheinliche Konstitution einiger derartiger Verb. lassen sich im Ref. nicht wiedergeben.

Experimenteller Teil. Dioxybenzophenon- γ -resorcinbenzein, $C_{61}H_{38}O_{10}$ = ($C_{19}H_{12}O_5$)₂, H_2O , $C_{13}H_{10}O_3$. Darst. aus Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid, Resorcin und Chlorzink bei 180–210°. Hellbräunliche, wetzsteinförmige Blättchen. F. 243–244°. — Cohn-Doebnersches Dioxybenzophenonresorcinbenzein, $C_{34}H_{28}O_8$ =

$C_{19}H_{19}O_3$, $C_{18}H_{10}O_3$, $CH_3 \cdot COOH$. Aus vorstehender Verb. mit A. und Eg. Bräunliche, silbergrau glänzende Blättchen. — γ -Resorcinbenzein, $C_{78}H_{58}O_{15} = (C_{19}H_{12}O_3)_4$, $2H_2O$, C_2H_5OH . Aus Dioxybenzophenon- γ -resorcinbenzein mit alkoh. NH_3 . Braunrote, blauglänzende Blätter aus A. Verliert bei 100° 1 Mol. W., bei 140° den A., und bei 240° das zweite Mol. W. — γ -Resorcinbenzein entsteht auch aus 3,6-Dioxyphenylxanthen mit Bleisuperoxyd und alkoh. NH_3 oder aus α - und β -Resorcinbenzein mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd. — α -Resorcinbenzein, $C_{19}H_{12}O_3$. Aus dem früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 540; C. 1909. I. 447) vom Vf. beschriebenen Hydrochlorid mit Ammoniak. Krystalle aus A. + Bzl. — γ -Resorcinbenzein entsteht neben α - und β -Resorcinbenzein aus Benzotrichlorid und Resorcin bei 110 – 150° . — α -Resorcinbenzein, $C_{21}H_{18}O_4 = C_{19}H_{12}O_3$, C_2H_5OH . Aus der eben erwähnten Schmelze. Hellrote Nadeln oder Blättchen aus A. + Bzl. Verliert bei 140 – 150° den A. — β -Resorcinbenzein, $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + 3C_2H_5OH$ oder $+ H_2O + 2C_2H_5OH$. Aus derselben Schmelze oder aus Dioxybenzophenon und Resorcin mit Chlorzink. Rote Nadeln oder Blättchen (aus A.) mit 3 Mol. A., die bei 140° 2 Mol. C_2H_5OH verlieren oder rote Blättchen (aus ammoniakal. A.) mit 1 Mol. H_2O und 2 Mol. C_2H_5OH , die bei 140° H_2O u. 1 Mol. C_2H_5OH verlieren. — α, β, γ -Resorcinbenzeinhydrat, $(C_{19}H_{12}O_3 + H_2O)_x$. Aus α -, β - oder γ -Resorcinbenzein mit wss. Ammoniak und verd. Eg.

Die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 540; C. 1909. I. 447) vom Vf. beschriebene Verbindung $C_{98}H_{50}O_6$ hat sich als 2,4-Dioxybenzophenon (Benzoresorcin), $C_{13}H_{10}O_3$, erwiesen. Dasselbe entsteht also als Nebenprod. aus Resorcin mit Benzoesäure oder Benzotrichlorid und Chlorzink. Krystallbenzolhaltige Krystalle aus Bzl. F. 147° . — 2,4-Diacetoxybenzophenon, $C_{13}H_8O_5(CO \cdot CH_3)_2$. Dreikantige Prismen aus Ä. F. 78° . — Verb. $C_{19}H_{12}O_3 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$. Aus derselben Benzoesäure- oder Benzotrichloridschmelze. Grün-schwarzes, samtiges Pulver aus A., ll. in A. und Ä., unl. in Bzl. Dunkelbraun mit dunkelgrüner Fluorescenz in Alkali l. Spaltet beim Kochen mit Alkalien oder SS. Dioxybenzophenon ab. — δ -Resorcinbenzein, $(C_{19}H_{12}O_3 + H_2O)_x$? Aus der Benzoesäure-Resorcin-Chlorzinkschmelze durch Behandeln mit Anilin und dann mit Essigsäureanhydrid. Violettbraunroter, feinkrystallinischer Nd. In allen üblichen Lösungsmitteln außer Anilin und Nitrobenzol unl. Verbrennt auf dem Platinblech ohne zu schm. — Diacetylresorcinbenzein, $C_8H_5 \cdot C(OH)(C_6H_3OCO \cdot CH_3)_2O (+ C_6H_{10}O)$. Weiße Blättchen mit 1 Mol. Ä. aus Ä. F. 171° . Verliert bei 100° den Ä. Nadelchen aus Bzl. Büschel rechteckiger Blättchen aus Essigester. F. 171° . Wird beim Lösen in Methyl- oder Äthylalkohol methyliert oder äthylirt (wahrscheinlich am Carbinolhydroxyl) und liefert folgende beiden Verbb. Verb. $C_8H_5 \cdot C(OCH_2(C_6H_3OCO \cdot CH_3)_2O)$. Mit Methylalkohol weiße Blättchen. F. 122° . Die wieder erstarrte glasige M. schm. bei 69 bis 70° , hat aber die gleiche Zus. — Verb. $C_8H_5 \cdot C(OC_2H_5)(C_6H_3OCO \cdot CH_3)_2O$. Aus A. Farblose Prismen. F. 147° (nach dem Wiedererstarren 79 – 80°). — Monoacetylresorcinbenzein, $C_8H_5 \cdot C(C_6H_5 : O)(C_6H_3OCO \cdot CH_3)O$. Benzolhaltige, gelbe Nadelchen oder gelbrote Prismen aus Bzl. F. 197° . In Bzl. und Essigester mit schwacherer Fluorescenz l. Blaurot, mit grüner Fluorescenz l. in Alkali. Einmal wurde bei der Acetylierung von Resorcinbenzein eine Verb. $C_{40}H_{28}O_8 = C_{19}H_{14}O_4 + C_{21}H_{14}O_4$ erhalten. Farblose, wetzsteinähnliche Blättchen aus Ä. F. 198° . — Monomethylresorcinbenzein. Aus Resorcinbenzein mit Alkali und Dimethylsulfat. Rote Nadeln aus Ä. F. 206° . — Dimethylresorcinbenzein, $C_{21}H_{17}O_3 \cdot O \cdot C_5H_7C_2$ ($+ C_4H_6O$). Neben voriger Verb. Ätherhaltige, farblose Prismen aus Ä. F. 152 bis 153° . Liefert beim Kochen mit A. das KEHRMANNsche Äthylat vom F. 158° und mit Methylalkohol die vom Vf. früher (l. c.) beschriebene Verb. $C_{22}H_{20}O_4$ (Methylat). F. 112° , bei langsamem Erhitzen 105° .

3,6-Dioxyphenylxanthen (2,4,2',4'-Tetroxytritan-2,2'-äther). Darst. ist früher (l. c.)

beschrieben. Die Krystalle aus Bzl. haben die Zus. $(C_{19}H_{14}O_3)_2$, C_6H_6 , wenn man die äth. Lsg. über Bzl. verdunsten läßt, $C_{19}H_{14}O_3$, C_6H_6 beim Umkrystallisieren aus sd. Bzl. — *Resorcinbenzein* liefert mit alkoh. Kali 2,4-Dioxybenzophenon. — *3,6-Diacetoxyphenylxanthen*, $C_{19}H_{13}O(OOC \cdot CH_3)_2$. Krystallisiert aus Essigester manchmal ohne Lösungsmittel, manchmal in Krystallen von der Zus. $[C_{19}H_{13}O(OOC \cdot CH_3)_2]_4$, H_2O , $CH_3 \cdot COOC \cdot C_2H_5$, F. 183—184°, nicht, wie früher (l. c.) angegeben, 179°. Krystalle mit $\frac{1}{4}$ Mol. Bzl. aus Bzl. — *3,6-Diacetoxyphenylxanthen-sulfonsäure*, $C_{23}H_{19}O_6 \cdot SO_3H$. Aus vorstehender Verb. mit konz. H_2SO_4 . Weiße Nadeln, ll. in W. u. A. $FeCl_3$ gibt rotviolette Färbung. — *Nitrobenzolresorcinbenzein*, $(C_{19}H_{13}O_3)_4$, $3H_2O$, $C_6H_5NO_2$. Aus den Komponenten. Rote Nadeln. — *Anilinresorcinbenzein*, $(C_{19}H_{13}O_3)_4$, $C_6H_5NH_2$. Dunkelrote, blauglänzende Nadeln. — *Phenolresorcinbenzein*, $(C_{19}H_{13}O_3)_4$, H_2O , C_6H_5OH . Hellrote Nadeln. — *Resorcinblau*, $C_{18}H_{13}O_7N = N[C_6H_2(OH)_3]_2[C_6H_3(OH)_2]$. Aus Resorcin und Perhydrol. (? Hier ist wohl zu ergänzen: „sowie Ammoniak“. D. Ref.) Schwarzblaues Pulver aus W., F. über 360°. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fällt ein Pulver, das H_2O mehr enthält, aber gleichen F. und gleiches Aussehen zeigt. Beim Ansäuern mit Essigsäure u. Aussalzen mit Ammoniumsulfat erhält man einen ammoniumsulfathaltigen, nicht einheitlichen Nd. Resorcinblau ist ein empfindlicher Indicator für Alkali. — *Resorcinbraun*, $C_{18}H_{14}O_8$. Aus Resorcin und Perhydrol. Braunes Pulver aus Methylalkohol. Verbrennt, ohne zu schmelzen.

α -Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$. Aus käuflichem Fluorescein in Ä. mit Kaliumhydroxyd. Hellgelbes Pulver, F. 347°, ll. in A., fast farblos l. in Aceton. Die alkoh. Lsg. liefert beim Verdunsten rotes Fluorescein. — *β -Fluorescein I*, $(C_{30}H_{12}O_4)_4$ ($+ H_2O + 4C_4H_{10}O$). Aus Fluoresceindinatriumsalz mit H_2SO_4 . Klare, hellgelbe Krystalle mit Ä. und W. Verlieren gegen 150° unter Sintern und Braunfärbung den Ä., gegen 200° das W. — *β -Fluorescein II*, $C_{20}H_{12}O_5$ ($+ C_4H_{10}O$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ oder CH_3OH). Aus Fluoresceindinatriumsalzlsg. mit Dimethylsulfat. Gelbe Krystalle mit 1 Mol. Lösungsmittel aus Ä., Aceton oder Methylalkohol. Der Ä. entweicht bei ca. 150°. Entsteht auch aus α - oder β -I-Fluorescein in Ä. beim Eingießen in Methylalkohol neben rotem Fluorescein. — *2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure*, $(C_{14}H_{10}O_5)_2 + 3H_2O$. Aus Fluorescein beim Eindampfen mit Natronlauge. Wasserhaltige Blättchen aus W., F. 210—211°. Verliert das W. bei 110°. — *2,4-Diacetoxybenzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Farblose Rhomboeder aus A., F. 136°. — *Trimethoxybenzoylbenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_5$ (Darst. Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 151). Nadeln aus A., F. 98°. — *γ -Fluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5$ ($+ CH_3OH$). Aus 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure bei 220—240°. Rotbraune Blättchen. Methylalkoholhaltige Krystalle aus diesem Lösungsmittel. Daneben enthält die Dioxybenzoylbenzoesäureschmelze noch ein anderes γ -Fluorescein. Pulveriger, seltener nadel- oder blättchenförmiger Rückstand aus k. A., beim Verdunsten von der Zus. $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O$. — *δ -Fluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5$ ($+ C_4H_{10}O$). Aus trockenem Dinatrium- oder Dikaliumfluorescein bei 300—350°. Gelbe Krystalle mit 1 Mol. Ä. aus Ä. Chamoisfarbige, goldflimmernde Nadelchen aus A. — *Diacetylfluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$. Keilförmige Krystalle oder Krystallwarzen aus Bzl., F. 205—206°, swl. in sd. A., zll. in sd. Bzl. — *Monoacetylfluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5$, C_2H_3O . Aus Dinatriumfluorescein mit Essigsäureanhydrid. Farblose, schimmernde Blättchen aus Ä., F. 215°, zll. in A. und Bzl., l. in Alkali, wird leicht verseift. — *Fluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5$ ($+ 2H_2O$ oder $+ 2C_6H_6$). Aus Fluorescein mit Zinkstaub und alkoh.-wss. NH_3 . Farblose oder gelbe Blättchen mit 2 Mol. W. aus W. Verliert bei 100° das W., ohne zu schm., F. 253—254°. Ätherhaltige, weiße Nadeln aus Ä., benzolhaltige Blättchen aus Bzl., F. 130° unter Schäumen, erstarrt wieder u. schm. dann bei 253—254°. — *Diacetylfluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$. Lösungsmittelfreie Krystalle aus Ä. oder Bzl., F. 213—214°. Alkoholhaltige Krystalle aus A., F. 113—114°.

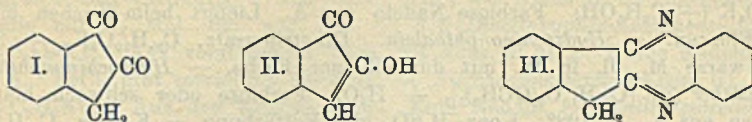
Salze des Fluoresceins. Ammoniumsalz, $C_{20}H_{12}O_5NH_3 + C_2H_5OH$. Rote Blättchen aus A. — Monokaliumsalz, $C_{20}H_{11}O_5K + C_2H_5OH$. Dunkelrote Krystalldrusen oder hellrote Nadelchen. — Dikaliumsalz, $C_{20}H_{10}O_5K_2 + 3H_2O$. Grünglänzender, schwarzer Lack, ll. in W. mit hellroter Farbe. — Dinatriumsalz, $C_{20}H_{10}O_5Na_2 + 3H_2O$. Wie das K-Salz. Verliert bei 160° noch kein W. — *Fluoran.* K-Salz, $C_{20}H_{13}O_4K (+ C_2H_5OH)$. Farblose Nadeln aus A. Liefert beim Kochen mit W. freies Fluoran. — *Hydrochinonphtalein.* Dinatriumsalz, $C_{20}H_{10}O_5K_2 + 3H_2O$. Blauschwarze M., ll. in W. mit dunkelblauer Farbe. — *Hydrochinonphtaleindimethyläther* (?), $[C_{20}H_{10}O_5(OCH_3)_2]_2 + H_2O$. Farblose oder schwach bläuliche Blättchen aus A., F. 198° . Konz. H_2SO_4 gibt Rotfärbung. — K-Salz, $C_{22}H_9O_3K_2$, $C_{22}H_9O_3K(OCH_3)_4$. Farbl. Krystalle aus A. — *Resorcinbenzein.* K-Salz, $C_{19}H_{11}O_3K$. Hellrote Nadeln oder Blättchen, sil. in W. und A. — Na-Salz, $C_{19}H_{11}O_3Na$. Hellrote Nadeln oder Blättchen.

Fluoresceinmethyläther, $C_{21}H_{14}O_5$, $C_{22}H_{16}O_5$, H_2O . Feine, orangefelbe Nadelchen aus A., F. $164-165^\circ$ unter Schäumen, ll. in k. A. — *Fluoresceindimethyläther vom F. 208°*, $C_{22}H_{16}O_5$. Orangefelbe, wasserfreie Nadeln aus Essigester, F. 208° . Orangefelbe Nadeln mit $\frac{2}{3}$ Mol. H_2O aus Ä. Sintert bei $173-174^\circ$. Hellgelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aus k. Methylalkohol. F. ca. 190° . Lagert sich beim Kochen u. Stehen mit Methylalkohol in dunkelrote Prismen mit $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O vom F. 194° um. — *Fluoresceinmonomethyläther vom F. 265°*, $C_{21}H_{14}O_5$. Schwach gelbliche Krystalle aus A., F. $265-266^\circ$. Ist stark basisch. — *Fluoresceindimethyläther vom F. 198°*, $C_{22}H_{16}O_5$. Farblose Blättchen aus Ä., F. 198° . — *Fluoresceindimethyläther vom F. 255°*, $C_{22}H_{16}O_5$. Farblose Prismen aus A., F. 255° .

α -*Resorcinbenzeinhydrochlorid*, $C_{19}H_{12}O_3, HCl$. Hellgelbe Nadelchen oder Blättchen. Verliert bei 140° HCl. — β -*Resorcinbenzeinhydrochlorid*, $(C_{19}H_{12}O_3)_3, 3HCl, C_2H_5OH$. Bräunlichgelbe Blättchen oder Nadeln. — γ -*Resorcinbenzeinhydrochlorid*, $(C_{19}H_{12}O_3)_4, 4HCl, H_2O$. Stahlblaue, rhombische Blättchen. Die Bildungsbedingungen sind nicht sicher festgestellt. — *Resorcinbenzeinsulfat*, $C_{19}H_{12}O_3 \cdot SO_4$. Gelbe, violett glänzende Nadelchen. Zers. sich bei $240-245^\circ$. — $(C_{19}H_{12}O_3)_4, 2H_2SO_4, 3H_2O$. Rote Nadeln. Zers. sich bei $285-286^\circ$. — *Monoacetylresorcinbenzeinsulfat.* Ammoniumsalz, $C_9H_{11}O_2 \cdot OCO \cdot CH_3, H_2O, H_2SO_4, NH_3$. Rote Nadelchen. — *Dimethylresorcinbenzeinhydrochlorid*, $C_{21}H_{18}O_4, H_2O, 2HCl$. Gelbe Nadelchen. — *Rotes Eisessigfluorescein*, $(C_{20}H_{12}O_5)_4, CH_3 \cdot COOH$. Aus gewöhnlichem Fluorescein beim Kochen mit Eg. Dunkelrotes, kryst. Pulver, unl. in Eg., ll. in h. A. — *Gelbes Eisessigfluorescein*, $C_{20}H_{12}O_5, CH_3 \cdot COOH$. Aus äth. Lag. von gelbem Fluorescein bei Zusatz von Eg. Goldgelbe, grünlich schimmernde Blättchen. — *Phenolat des Fluoresceins*, $(C_{20}H_{11}O_6)_3, H_2O, C_6H_5OH$. Aus Fluorescein beim Kochen mit Phenol. Gelbes Pulver oder gelbe Blättchen, unl. in k. Ä. oder Bzl. — *Fluorescein.* Hydrochlorid, $(C_{20}H_{12}O_5, HCl)_4, 4C_2H_5OH, H_2O$. Gelbe, grünlich glänzende, hexagonale Blättchen. Zers. sich gegen 270° . — Sulfat, $(C_{20}H_{12}O_5)_2 \cdot H_2SO_4$. Krystallinische Körnchen. — *Hydrochlorid des farblosen Dimethylfluoresceins vom F. 198°*, $(C_{22}H_{16}O_5)_3, 2HCl$. Gelbes Pulver. Wird von W. sofort zerlegt. — *Hydrochloride des farbigen Dimethylfluoresceins vom F. 208°*. Trimolekulares Hydrochlorid, $(C_{22}H_{16}O_5)_3, 4H_2O, 2HCl$. Rote Nadeln, gegen 120° Zers. — Monomolekulares Hydrochlorid, $C_{22}H_{16}O_5, HCl, 2H_2O$. Dunkelrote, blauglänzende Prismen, gegen 120° Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 97—136 u. 241—84. 6/2. u. 26/2. 1912. [8/11. 1911.] POSNER.

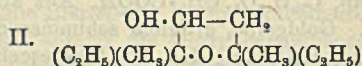
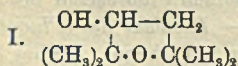
William Henry Perkin jun., Walter Morrell Roberts und Robert Robinson, 1,2-Diketohydrinden, 1,2-Diketohydrinden, aus Isonitroso- α -hydrindon (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2604) gewonnen, ist im Gegensatz zu dem längst bekannten 1,3-Diketohydrinden intensiv gelb gefärbt, so daß ihm wohl die Formel I. zukommt, obwohl II. keineswegs ausgeschlossen ist.

Experimentelles. 1,2-Diketohydrinden, $C_8H_8O_2$ (I., II.), aus 10 g Isonitroso- α -hydrindon und 35–40 g 40%ig. wss. Formaldehyd bei langsamem Zusatz von konz. HCl, goldgelbe Tafeln aus Bzl., F. 95–115°, sl. in Methylalkohol, A. zu fast farblosen Lsgg., ll. in Chlf. mit tiefgelber Farbe, wl. in anderen Fl.; beim Kochen mit W. entsteht eine olivgrüne Lsg.; ist dem Isatin in vielen Rkk. sehr ähnlich;



H_2O_2 oxydiert zu Homophthalsäure, Krystalle aus W., F. 175–176°. — Das Oxim ist mit Isonitroso- α -hydrindon, Krystalle aus Bzl., F. 215°, nach dem Sintern bei 200°, identisch. — Semicarbazon, $C_{10}H_{10}O_2N_3$, Nadeln aus A., F. 230–233° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 225°, ist dem Oxim analog konstituiert. — Dihydrazon, $C_{21}H_{18}N_4$, aus 1,2-Diketohydrinden und Phenylhydrazin in Eg., F. 230–235°, ist von GABRIEL aus Isonitroso- α -hydrindon erhalten worden. — Indenochinoxalin, $C_{15}H_{10}N_2$ (III.), aus molekularen Mengen 1,2-Diketohydrinden und o-Phenylendiamin in konz. methylalkoh. Lsgg., farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 164–165°. — Pikrat, $C_{15}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus A., F. 176–177°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 232–37. Februar. Manchester. Univ.) FRANZ.

Georges Dupont, *Über die Oxyhydrofurane.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1486; 153. 275; C. 1911. II. 149. 1035.) A) Oxyhydrofurane mit sekundärer Alkoholgruppe. Tetramethylketofuran liefert bei der Einw. von N-Äthylat bei 120° 30% Tetramethoxyhydrofuran, während der Rest in hochsd., zähfl. Prodd. übergeht. — Die Reduktion mittels Na und A. gelingt beim Tetramethyl- und Dimethyldiäthylketofuran, versagt dagegen beim Dimethylketofuran. — Tetramethoxyhydrofuran (I.), farblose, dickliche Fl., Kp.₁₅ 84°, D.¹⁷ 0,9483, $n_D = 1,4435$, Mol.-Refr. 40,295, ber. 40,088, wl. in W.; Urethan, F. 123°; Acetat, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 181–182°, D.¹⁵ 0,9587, $n_D = 1,4256$, Mol.-Refr. 49,67, ber. 49,58; saures Phthalat, F. 139–141°. — Dimethyldiäthoxyhydrofuran (II.), farblose, dickliche Fl., Kp.₁₉ 107°, D.¹⁵ 0,9539, $n_D = 1,4547$, Mol.-Refr. 48,90, ber. 49,23. Acetat, farblose, bewegliche Fl., Kp.₁₅ 97–98°, D.¹⁵ 0,9589, $n_D = 1,4382$, Mol.-Refr. 58,61, ber. 58,77.



B) Oxyhydrofurane mit tertiärer Alkoholgruppe. Dimethylketofuran reagiert mit den Organomagnesiumverbb. in der Hauptsache in der Ketoform, bildet also Oxyhydrofuranerivate. — Trimethyl- α, α', β -oxy- β -hydrofuran, dickliche Fl., Kp.₁₆ 71–73°, Kp.₇₅₅ 171–173°, D.²¹ 0,9719, $n_D = 1,4420$, Mol.-Refr. 35,392, ber. 35,425, Ausbeute 60%. — Äthyl- β -dimethyl- α, α' -oxy- β -hydrofuran, dickliche Fl., Kp.₁₆ 79–81°, D.²¹ 0,9693, Mol.-Refr. 39,82, ber. 40,12. — Phenyl- β -dimethyl- α, α' -oxyhydrofuran, sehr dickliche Fl., Kp.₁₈ 138–140°, D.²⁰ 1,0827, $n_D = 1,5310$, Mol.-Refr. 54,92, ber. 55,15, Ausbeute 50%. — Benzyl- β -dimethyl- α, α' -oxyhydrofuran, äußerst dickliche Fl., Kp.₁₅ 146–148°, D.¹⁵ 1,0598, $n_D = 1,5251$, Mol.-Refr. 54,92, ber. 55,15. — p-Tolyl- β -dimethyl- α, α' -oxyhydrofuran, äußerst dickliche Fl., Kp.₁₅ 149–150°, stets mit Spuren von Nebenprodd. verunreinigt, D.¹⁵ 1,0456, $n_D = 1,5288$, Mol.-Refr. 61,04, ber. 59,75.

Tetramethylketofuran reagiert mit Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl- und p-Tolylmagnesiumbromid in der Enolform unter Abspaltung von KW-stoff. Mit

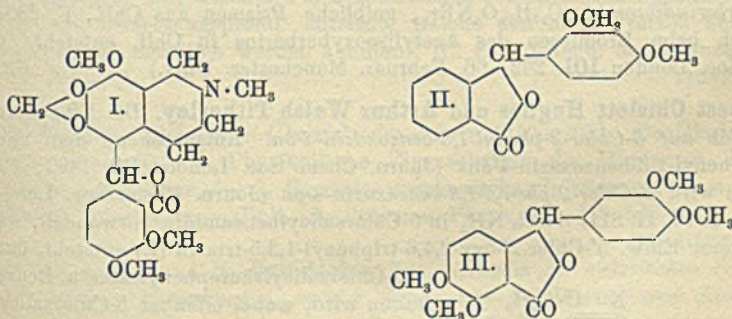
Methyl-, Acetylen- und Benzylmagnesiumbromid entstehen dagegen die erwarteten Oxyfurane. Die beiden ersteren sind bereits früher beschrieben worden, das letztere, das *Benzyl-β-tetramethyl-α,α'-oxy-β-furan*, weiße Krystalle, F. 89°, entsteht in sehr guter Ausbeute. — Dimethyldiäthylketofuran reagiert stets quantitativ in der Enolform. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 599—601. [26/2.*]) DÜSTERBEHN.

Maurice Lanfry, *Über ein S-Dioxythionaphthen*. (Vgl. S. 252.) Der Vf. bezeichnet als *S-Oxyderivate* diejenigen Thiophenmoleküle, in denen O an S gebunden ist, um sie von den isomeren Phenolen zu unterscheiden. — *S-Dioxythionaphthen*, $C_8H_6O_2S$, entsteht wie seine Homologen von der Thiophen- und Thiotolenreihe bei der *Einw. von H_2O_2 auf Thionaphthen* in verd.-essigsaurer, kochender Lsg. neben harzigen Prodd. und H_2SO_4 . Die B. eines Tetraoxythionaphthens wurde hierbei nicht beobachtet. — Die Dioxyverb. bildet farblose Nadeln vom F. 142—143°, ist sublimierbar, destilliert unter Atmosphärendruck nicht ohne Zers., geht mit Wasserdämpfen nur schwer über, ist l. in h. W., zll. in h. Bzl. A., Ä., PAe. etc., ll. in k. Chlf. und Aceton; H_2SO_4 von 66° Bé. l. ohne Färbung; auf Zusatz von Isatin tritt keine Färbung auf; es ist unl. in Natronlauge. Es zeigt weder Phenol-, noch Keton- oder Chinoneigenschaften, weshalb der Vf. den O an Schwefel gebunden annimmt. Mit überschüssigem Br gibt es ein *Dibrom-S-dioxythionaphthen*, $C_8H_6O_2Br_2S$; weiße Nadelchen (aus W.); F. 168—170°; l. in Bzl., Chlf., CS_2 und Eg., swl. in A. und Ä., unl. in Alkali und H_2SO_4 von 66° Bé.; gibt keine Indophenolrk. (Die Fixierung von Sauerstoff am Schwefel des Thiophenkerns erleichtert die B. von Bromadditionsverb. beträchtlich.) Rauchende HNO_3 löst S-Dioxythionaphthen sofort und bildet damit *Mononitro-S-dioxythionaphthen*, $C_8H_5(NO_2)(SO_2)$; hellgelbe, rhomboedrische Täfelchen (aus Bzl.); F. 187—188°; l. in Ä., CS_2 und Eg., swl. in Bzl. und k. A., unl. in W. Die Lsgg. wurden durch Alkali schwach rot gefärbt u. färben Wolle blaßrot an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 519—21. [19/2.*])

BLOCH.

U. Colacicchi, *Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrolkörper*. (Gazz. chim. ital. 42. I. 10—24. — C. 1912. I. 143.) ROTH-Cöthen.

Ernest Griffiths Jones, William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Isonarkotin*. Die Annahme, daß *Isonarkotin* die Formel I. hat (vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 777; C. 1911. I. 1861), daß also bei der Kondensation von Opian säure mit Hydrokotarnin in Ggw. von 73%ig. H_2SO_4 oder konz. HCl (KERSTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2099; C. 98. II. 785) das letztere als ein Phenoläther kondensiert wird, findet darin eine Stütze, daß Phthalaldehydsäure u. Opiansäure



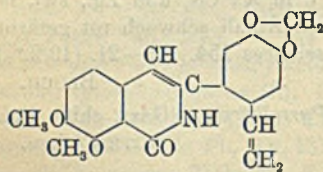
in Ggw. von konz. HCl mit Brenzcatechin- oder Resorcindimethyläther zu Methoxyderivaten des Phenylphthalids kondensiert werden. Alle diese Stoffe geben mit

H_2SO_4 , wie das Dihydrobrasilinsäurelacton (Journ. Chem. Soc. London 81. 1039; C. 1902. II. 748) charakteristische rote Färbungen.

Experimentelles. *2,4-Dimethoxyphenylphthalid*, $C_{16}H_{14}O_4$ (II.), aus 5 g Phthalaldehydsäure u. 7 g Resorcindimethyläther bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 30 ccm konz. HCl; aus *2',4'-Dimethoxy-2-benzoylbenzoesäure* (Journ. Chem. Soc. London 93. 510; C. 1908. I. 1700) bei der Reduktion mit Na-Amalgam und Ansäuern der Lsg., womit die Konstitution bewiesen ist; farblose Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 106° , ll. in Chlf., Bzl., l. in A., Ä., wl. in PAe; die entsprechende S. ist wenig beständig. — *3,4-Dimethoxyphenylphthalid*, $C_{16}H_{14}O_4$, aus Phthalaldehydsäure und Brenzcatechindimethyläther beim Kochen mit konz. HCl, farblose Tafeln aus A., F. 148° , ll. in Bzl., wl. in A., swl. in Ä. — *2,4-Dimethoxyphenylmekonin*, $C_{18}H_{18}O_6$, aus Opiansäure und Resorcindimethyläther in Ggw. von konz. HCl, Nadeln aus Bzl., F. 107° , ll. in Chlf., Bzl., h. A., swl. in Ä., PAe. — *3,4-Dimethoxyphenylmekonin*, $C_{18}H_{18}O_6$ (III.), aus Opiansäure und Brenzcatechindimethyläther, Mikrotafeln aus Bzl., F. $114-115^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 257-61. Februar. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Norman Bland, William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Isooxyberberin*. Als in der Absicht, einen Weg vom Berberin zum Hydrastin zu finden, Oxyberberin mit CH_3J und W. auf 150° erhitzt wurde, entstand ein Isooxyberberin, und zwar offenbar unter dem Einfluß von HJ, denn mit W. allein tritt die Isomerisation nicht ein, wohl aber beim Erhitzen mit verd. HCl. Die Eigenschaften der neuen Verb. werden durch nebenstehende Formel wiedergegeben, die sich von der des Oxyberberins dadurch unterscheidet, daß die $\cdot CH_2 \cdot CH_2$ -Gruppe unter Übergang in $\cdot CH : CH_2$ vom N abgetrennt ist.

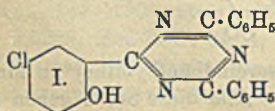


Experimenteller Teil. *Isooxyberberin*, $C_{20}H_{17}O_2N$, aus 2 g Oxyberberin bei 5-stünd. Erhitzen mit 14 ccm W. und 4 ccm konz. HCl auf 130° , gelbliche Mikronadeln aus Eg., F. 245° , swl. in den meisten Fl.; gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung; unl. in wss. und alkoh. Alkalien. —

Acetylisoxyberberin, $C_{22}H_{19}O_3N$, aus 2 g Isooxyberberin beim Kochen mit 2 g Natriumacetat u. 5 ccm Essigsäureanhydrid, gelbe, hexagonale Tafeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 262° . — *Nitrosoisoxyberberin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, aus 3 g Isooxyberberin bei 5-stünd. Schütteln mit 12 ccm Isoamylnitrit und 20 ccm Eg., braunviolette Nadeln aus Pyridin, F. $263-265^\circ$, sehr beständig. — *Isooxyberberindibromid*, aus 1 g Isooxyberberin in Chlf. und 1 Mol. Brom bei 0° , gelbliche Krystalle, F. ca. $242-244^\circ$, gibt beim Acetylieren *Acetylisoxyberberindibromid*, $C_{22}H_{19}O_3NBr_2$, gelbliche Prismen aus Chlf., F. $230-232^\circ$, das auch beim Bromieren des Acetylisoxyberberins in Chlf. entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 101. 262-66. Februar. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Ernest Chislett Hughes und Arthur Walsh Titherley, *Die Einwirkung von Ammoniak auf 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on*. Entsprechend dem Verhalten des 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-ons (Journ. Chem. Soc. London 99. 1493; C. 1911. II. 1037) wird *6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on* (Journ. Chem. Soc. London 97. 1377; C. 1910. II. 811) durch NH_3 in 5-Chlorsalicylbenzamidin verwandelt, während bei längerer Einw. 5'-Chlor-2'-oxy-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin (I.) entsteht, das auch aus 5-Chlorsalicylsäurephenylester u. Benzamidin erhalten wird, wobei offenbar 5-Chlorsalicylbenzamidin als Zwischenprodukt auftritt, das selbst auch mit Benzamidin das Triazin liefert. Da



schließlich das Triazin auch aus 6-Chlor-2-phenyl-

1,3-benzoxazin-4-on und Benzamidin sehr leicht entsteht, so ist anzunehmen, daß bei der Einw. des NH_3 ein Teil des 5-Chlorsalicylbenzamidins durch Ammoniolysen in Benzamidin übergeführt wird.

Experimentelles. 5-Chlorsalicylbenzamidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, aus 2 g 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on beim Erhitzen mit 10 ccm konz. NH_3 u. einer hinreichenden Menge A. und schnellem Eindampfen der entstehenden Lsg. auf das halbe Volumen, orangegelbe Nadeln aus PAe., F. 156°, wl. in Ä., PAe., l. in Chlf., ll. in h. A.; die Lsg. in Aceton wird durch FeCl_3 intensiv rotviolett gefärbt. — 5'-Chlor-2'-oxy-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazin, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Cl}$ (I.), aus 5 g 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in wenig h. A. gel. und 10 ccm konz. NH_3 bei mehrstünd. Erhitzen auf dem Wasserbade; aus 1 g 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in h. A. und 0,35 g Benzamidin in A.; aus 1 g 5-Chlorsalicylbenzamidin und 0,35 g Benzamidin bei mehrstünd. Kochen in A.; aus 1 g 5-Chlorsalicylsäurephenylester in A. beim Kochen mit 0,35 g Benzamidin; Nadeln aus A., F. 224,5°, wl. in h. PAe., Bzl., A., sonst swl. (Journ. Chem. Soc. London 101. 219—22. Februar. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

A. Fouchet, *Über das Öl von Juglans nigra \times Juglans cinerea*. Die Nüsse dieses Bastards sind klein und haben eine dicke Samenschale. Das durch k. Extraktion mittels PAe. erhaltene gelbe Öl (Ausbeute 50%) besaß folgende Konstanten: D_{20}^{12} 0,925, $n_D^{22} = 1,4765$, $[\alpha]_D = 0$, kritische Lösungstemp. in absol. A. = 78,5°, SZ. 0,37, Jodzahl 151, VZ. 191, AZ. 11, l. u. flüchtige SS. in Spuren. Das Öl bestand aus den Glyceriden, der Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Der Hauptbestandteil (70%) ist das Glycerid der *Linolsäure*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 529—34. Rennes. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

C. Picado, *Über die Ernährung bei den schmarotzenden Bromeliaceen*. Diese Bromeliaceen halten ständig zwischen ihren Blättern W. zurück, welches zahlreiche kleine Lebewesen beherbergt. Die nähere Unters. der Ernährung dieser Pflanzen hat nun ergeben, daß dieselben nicht nur die Mineralstoffe, sondern auch die aus der Verdauung der zwischen ihren Blättern zurückgehaltenen, pflanzlichen und tierischen Reste herrührenden ternären Substanzen und Proteinstoffe absorbieren. Die Bromeliaceen sind die einzigen Pflanzen, welche sich gewohnheitsmäßig auf Kosten dieser organischen Reste ernähren. Eine Bromeliacee stellt einen tatsächlichen Dialysator dar, welcher aus den zwischen seinen Blättern gebildeten Pfützen ständig alle Zersetzungsprodd. entfernt, welche den diese Pfützen bevölkernden Wassertieren schädlich werden könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 607 bis 609. [26/2.*].) DÜSTERBEHN.

R. Gauvin, *Urologische Übersicht des Jahres 1910—1911*. Der Bericht umfaßt folgende Abschnitte: 1. Physikalische Eigenschaften des Harns. — 2. Normale organische Substanzen. — 3. Normale anorganische Substanzen. — 4. Anormale organische Substanzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 546—61. 589—611.) DÜSTERBEHN.

L. Michaelis und H. Davidsohn, *Zur Methodik der elektrischen Überführung von Kolloiden. Bemerkungen zu der Arbeit von Pekelharing und Ringer*. (Vgl. S. 426.) Vff. schließen sich im wesentlichen der Auffassung der genannten Autoren an, machen aber methodische Einwendungen, die sich darauf beziehen, daß bei den Verss. von PEKELHARING und RINGER sich im Mittelgefäß Pepsin und HCl ,

in den Seitengefäßen reines W. befand, während Vf. die Seitengefäße stets mit einer Fl. füllen, die genau die gleiche H-Ionenkonzentration hat wie das Mittelfäß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 385—87. 19/2. 1912. [8/12. 1911.]) KEMPE.

S. G. Hedin, *Weiteres über die spezifische Hemmung der Labwirkung*. Vf. hat seine früheren Verss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 242; C. 1911. II. 1701) fortgesetzt. Es gelang ihm jetzt, auch aus der neutralen Infusion des Schweinemagens durch Behandlung mit NH_3 eine Substanz herzustellen, die die Wrkg. des Schweinelabs hemmt, aber die Wrkg. der anderen untersuchten Labenzyme nicht beeinflusst. Das nähere Studium der untersuchten Hemmungskörper aus Magenschleimhautinfusionen ergab, daß bei ihnen das Reihenfolgephänomen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 412; C. 1907. II. 715) erhalten wird. Die Hemmungsfähigkeit bleibt auch beim Aufkochen der Lsg. mindestens zum Teil erhalten. Wird die durch Ammoniakbehandlung des Zymogens erhaltene hemmende Lsg. mit schwacher HCl behandelt und neutralisiert, so enthält die Lsg. nunmehr freies, wirksames Lab. Findet die Behandlung mit HCl nach Aufkochen der hemmenden Lsg. statt, so schwindet das Hemmungsvermögen nicht. Wird das ursprüngliche Zymogen zunächst mit HCl behandelt und neutralisiert, wodurch das Lab aktiviert wird, und erst dann mit NH_3 behandelt und neutralisiert, so wird ein Hemmungskörper nicht erhalten. Das Kalbslab ergibt beim Aufkochen eine hemmende Lsg., welche aber nicht spezifisch wirkt und das Reihenfolgephänomen nicht ergibt. Das Schweinelab (durch Behandlung des Zymogens mit HCl und Neutralisieren erhalten) ergab nach Behandlung mit NH_3 und darauffolgendem Neutralisieren eine nicht spezifische Hemmung ohne das Reihenfolgephänomen. Labenzyme von Meer-schweinchen und Hecht zeigten in den untersuchten Konzentrationen nach Aufkochen keine Hemmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 355—68. 19/2. 1912. [6/12. 1911.])

KEMPE.

Hugo Pribram und Julius Löwy, *Über das lipolytische Ferment im Harn*. Vf. untersuchten die Stärke der lipolytischen Wrkg. von einer großen Zahl von Harnen. Nach den Versuchsergebnissen kann die Hyperlipasurie folgende Ursachen haben: 1. Sie kann nephrogen sein bei Nephritis, Stauungen. — 2. Sie kann Folge vermehrten Lipasegehaltes des Blutes (vgl. H. PRIBRAM, Zentralblatt für innere Medizin 29. 4 u. 31. 4) sein, bei Fieber, bei Leukocytenzerfall (Einw. von Röntgenstrahlen). — 3. Sie kann bedingt sein durch Störungen im Verdauungstrakt (Icterus). — 4. Sie ist die Folge vermehrter Ausschwemmung (Polyurie). — Eine Hypolipasurie tritt auf bei Kachexien. Die Nahrungsaufnahme beeinflusst die Lipaseausscheidung nicht. — Den Lipasegehalt des Harnes maßen Vf. durch die spaltende Wrkg. des Harnes gegenüber einer neutralisierten Lsg. von Monobutyryn. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 489—95. 19/2. 1912. [30/12. 1911.] Med. Klinik von R. v. JAKSCH.)

KEMPE.

J. A. Wesener und George L. Teller, *Das Altern des Mehles und seine Einwirkung auf die Verdauung*. Nitrite wirken auf Diastase in bezug seiner Einw. auf Stärke nicht störend ein, selbst nicht bei Anwesenheit von 1:1000. Salpetrige und Salpetersäure heben die Wrkg. der peptischen Verdauung nicht auf und können HCl gänzlich im ersten Stadium der Verdauung ersetzen. Während die Pankreatinverdauung in Ggw. freier SS. nicht stattfindet, wirken verhältnismäßig große Mengen von Nitriten nicht störend ein. Die Pankreatinverdauung ist auch in bezug auf Proteide, die vorher der Einw. beträchtlicher Mengen von salpetriger S. oder von Salpetersäure unterworfen sind, nicht gestört. Die Anwesenheit von Nitriten, von salpetriger S. oder von Salpetersäure in gebleichtem Handelsmehl ist bisher nicht näher untersucht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 912—19. Dezember [6/3.] 1911. Chicago. Research Dep. The COLUMBUS Lab.) STEINHORST.

Howard T. Graber, *Einige Beobachtungen beim Versuch mit Verdauungsfermenten*. Vf. faßt seine Verss. wie folgt zusammen: Die Zus. des weißen Teiles der Eier hat in chemischer und wahrscheinlich auch in physikalischer Hinsicht bei den Prüfungen auf *Pepsin* einen ziemlich großen Einfluß auf dieses Ferment. Das *Albumen* scheint sich in den ersten 24 Stunden, nachdem das Ei gelegt ist, ziemlich schwierig zu verdauen, nach 5—7 Tagen ist die maximale Löslichkeit erreicht. Bei der Prüfung auf *Pankreatin* mittels der Stärkehydrolyse hat sich gezeigt, daß die Art der Stärke von großem Einfluß ist. Pankreatin (1:50), welches Kartoffelstärke in 10 Minuten umwandelt, gebraucht zur gleichen Umwandlung von Weizenstärke 15 Minuten. *Papain* wirkt in saurer Lsg. am stärksten. Das Enzym aus dem Saft der äußeren Markteile ist wirksamer als das aus den inneren Teilen oder dem Samen gewonnene. *Rennet* (*Käselab*) wird in bezug auf seine Koagulationskraft durch die Art der verwendeten Milch beeinflusst, und zwar ist bei der chemischen Zus. vor allen Dingen der Gehalt und die Menge anorganischer Salze, vornehmlich von Calciumsalzen, von Wichtigkeit. Die Art des Mischens von Lab mit Milch, sowie die Temp., bei der die Milch vor und während des Vers. gehalten ist, ist in Berücksichtigung zu ziehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 919—21. Dezember [3/10.] 1911. Detroit. Lab. of the Ray Chem. Co.)
STEINHORST.

K. B. Lehmann, unter Mitwirkung von Rudolf Weissenberg, Adolf v. Wojciechowski, Luig und Gundermann, *Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus*. (XXIV. bis XXIX.) *Die Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Xylol, Leicht- und Schwerbenzin* (vgl. C. 1911. II. 885). Das Bzl. ist als ein mittelschweres Gift für den Menschen anzusehen. Die Tatsache, daß bei kleinen Dosen alle Benzolarten ungefähr gleich auf Tiere wirken, bedeutet, daß wahrscheinlich in dem Fabrikbetrieb für die kleinen nicht ganz zu vermeidenden Benzolmengen kein wesentlicher Unterschied zwischen Roh-, Handels- und Reinbenzol zu machen sein wird. Sowie größere Dosen durch grobe nachlässige Arbeiten oder durch Betreten von leeren Benzolgefäßen zur Wrkg. kommen, ist Rohbenzol wesentlich giftiger als Handelsbenzol, dieses als Reinbenzol. An der stärkeren Giftigkeit des Rohbenzols ist schuld in erster Linie sein Gehalt an Toluol und verwandten höheren Substitutionsprodd. Der CS_2 -Gehalt, der im Rohbenzol unter 1% bleibt, wird nur ganz untergeordnet mitwirken; also selbst bei 100 mg Bzl. kommt höchstens 1 mg CS_2 zur Wrkg., und dies wirkt akut sehr schwach. Handelsbenzol ist in kleinen Dosen und gemessen an schwachen Wrkgg. etwa 2,5 mal so giftig, als Leichtbenzin, in großen Dosen und an starken Wrkgg. gemessen, ist die Giftigkeit etwa 3,9, im Gesamtdurchschnitte etwa 3,2 mal größer. Schwerbenzin ist etwa 1,5-mal so giftig als Leichtbenzin. Auch für den Menschen ist Bzl. der giftigere Körper.

Vf. besprechen schließlich die prophylaktischen Maßregeln der Vergiftung mit Bzl. und Bzn. in Fabriken und im Privatleben. (Arch. f. Hyg. 75. 1—119. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Curt Hartung, *Nachtrag zu den Arbeiten: „Über die Wirkung des kristallisierten Aconitins auf das isolierte Froschherz“ und: „Die Wirkung des kristallisierten Aconitins auf den motorischen Nerv und auf den Skelettmuskel des Kaltblüters“*. Erwähnung der in der früheren Arbeit (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 1—70; C. 1911. II. 1604 u. 1605) nicht berücksichtigten einschlägigen Verss. von S. A. MATTHEWS (Journ. of Exper. Med. 1897. II. 593) und LANGLEY und LEE DICKINSON (Journ. of Physiol. 11. Suppl. 1890). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 191. 9/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Euler und David Johansson, Umwandlung des Zuckers und Bildung der Kohlensäure bei der alkoholischen Gärung. Während die Angaben über die bei der zellfreien Gärung auftretenden Differenzen zwischen verschwundenem Zucker und entwickelter Kohlensäure häufiger sind, fanden Vff. nur eine Angabe über entsprechende Verhältnisse bei der Gärung der lebenden Hefe (vgl. JODLBAUER, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 25. 308; C. 88. 769). Vff. studierten daher die Differenzen zwischen der prozentischen Drehungsänderung und der entwickelten Kohlensäuremenge (in % der gesamten entwickelbaren Kohlensäure berechnet), welche bei der Vergärung von Glucose mit lebender Hefe ohne Zusatz von Phosphat auftreten. Diese Differenz betrug bei den Verss. der Vff. 4,1—12,4%. Sie nimmt im Anfang der Gärung schnell zu und erreicht dann ein Maximum. Die Größe dieses Maximums ist abhängig von der Temp., der Konzentration des Zuckers, der Menge und der Vorbehandlung der Hefe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 347—54. 19/2. 1912. [30/11. 1911.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) KEMPE.

H. Euler und D. Johansson, Über die Bildung von Invertase in Hefen. (Vgl. EULER und AF UGGLAS, Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 279; C. 1911. I. 832; u. EULER und KULLBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 14; C. 1911. I. 910.) Vff. untersuchten, welchen Einfluß eine Vorbehandlung der Hefe mit Traubenzucker einerseits und mit Rohrzucker andererseits auf die B., bezw. Vermehrung der Invertase der Hefe hat. Die Behandlung mit 2%ig. Zuckerlag. erhöhte das Inversionsvermögen der Hefe ganz bedeutend. Dieses stieg z. B. durch eine 71-stdg. Vorbehandlung etwa auf das Vierfache der nicht vorbehandelten Hefe. Ein größerer Unterschied zwischen der Wrkg. des Rohrzuckers und der des Traubenzuckers besteht nicht. Die Vorbehandlung der Hefe mit Rohrzucker rief keine Erhöhung des Invertasegehaltes im Vergleich zu der mit Glucose behandelten Hefe hervor. Es liegen vielmehr die letzteren Werte stets etwas höher als die ersteren. Das Inversionsvermögen steigt mit der Dauer der Vorbehandlung, und zwar ist der Verlauf des Zuwachses der Konstanten für die Inversionsgeschwindigkeit recht regelmäßig, wie die graphische Darst. zeigt. Der Verlauf der B. der Invertase bei der Vorbehandlung erfolgt angenähert nach der Formel: $k_{EB} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, wo x die zurzeit vorhandene, a die überhaupt erreichbare Enzymmenge und k_{EB} die Enzyymbildungskonstante ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 388—95. 19/2. 1912. [9/12. 1911.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) KEMPE.

H. Euler und Hj. Ohlsén, Über die Wirkungsweise der Phosphatase. II. Mitteilung. (I. Mitteilung cf. Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 15; C. 1911. II. 1541; vgl. auch S. 595.) Vff. haben die früheren Verss. über die enzymatische Phosphoresterbildung (cf. I. c.) fortgesetzt. Sie konnten zunächst die früheren Befunde bestätigen, daß angeregene Glucose hinsichtlich der Phosphoresterbildung viel reaktionsfähiger ist als reine Glucose. Das aus der Glucose bei der Gärung entstehende, für die Phosphoresterbildung in Betracht kommende Prod. ist wärmestabil. Die Wrkg. der Phosphatase wird durch Thymol geschädigt. Toluol übt keinen hemmenden Einfluß aus und bildet also für Verss. mit Phosphatase ein geeignetes Antisepticum. Benutzt man zu den Verss. über Phosphatase den Extrakt einer gärkräftigeren Hefe, aus welcher sich nach v. LEBEDEV viel Zymase extrahieren läßt, so wird auch reine Glucose verestert, welche nicht eigens vorher mit lebender Hefe vorbehandelt

worden ist, da ja der Extrakt selbst Vergärung hervorruft. Die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt auffallenderweise mit zunehmender Phosphatmenge ab. Die Phosphatbindung verläuft um so schneller, je weniger weit die Angärung fortgeschritten ist. Der Zusatz eines Estersalzes beschleunigt die Phosphatbindung. — Verss. in Gemeinschaft mit H. BÄCKSTRÖM ergaben, daß ein Zusatz von 0,25 g des Natriumsalzes des Kohlenhydratphosphorsäureesters zu 20 ccm einer 20%ig. Glucoselsg., die durch 0,25 g lebender Preßhefe vergoren wird, die Geschwindigkeit der Gärung verdoppelt. Diese Wrkg. übertrifft die des freien Natriumphosphats ca. um das Zehnfache. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 468—77. 19/2. 1912. [27/12. 1911.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) KEMPE.

Gabriel Bertrand und M. Javillier, *Einwirkung des Mangans auf die Entwicklung des Aspergillus niger*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 212—21. 5/3. — C. 1911. I. 833.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Außerordentliche Empfindlichkeit des Aspergillus niger gegenüber Mangan*. Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand (vgl. S. 1127) hat Vf. die Beobachtung gemacht, daß bereits die Ggw. von 1 mg Mn in 10000 l Nährlsg. eine merkliche Zunahme des Pilzwachstums bewirkt. Es ist anzunehmen, daß die Mn-freien Kontrollnährlsgg. immer noch Spuren von Mn enthalten haben, da sich in ihnen noch eine gewisse Vermehrung des Pilzmyceliums zu erkennen gab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 616—18. [26/2.*].) DÜSTERB.

Yoichiro Saito, *Versuche zur Abgrenzung des Streptococcus acidi lactici von Streptococcus pyogenes und Streptococcus lanceolatus*. Vf. bezeichnet den jetzt von KRUSE Strept. lacticus genannten Organismus mit LEHMANN und NEUMANN als Strept. acidi lactici Grotenfeldt. Der typische, in der Milchsäure vorkommende Streptococcus acidi lactici ist dem Strept. lanceolatus sehr nahe verwandt. Man kann ihn als eine avirulente Art desselben bezeichnen, die an die Milchzuckervergärung angepaßt ist und diese etwas besser versteht, als die pathogene Varietät. Beide Organismen unterscheiden sich auffallend durch ihr Wachstum in Zuckerbouillon; Strept. acidi lact. trübt sie; Strept. lanceol. läßt sie klar und bildet einen Bodensatz. Die Hämolyse ist bei der vom Vf. geübten Anordnung beim ersteren in höherer Intensität vorhanden, als beim Strept. lanceol. (Arch. f. Hyg. 75. 121 bis 133. Hakodate [Japan]. Hyg. Inst. d. Univ. Würzburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im zweiten Halbjahr 1911*. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 337; C. 1911. II. 978.) Zusammenfassende kritische Besprechung neuer Arbeiten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 105—14. 15/2. 152—59. 1/3.) RÜHLE.

Weigmann und A. Wolff, *Weitere bakteriologische Untersuchungen aus der milchwirtschaftlichen Praxis*. (Vgl. WOLFF, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 296; C. 1911. II. 714 u. 5. 530; C. 1910. I. 575, sowie WEIGMANN, HUSS u. WOLFF, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 2; C. 1909. I. 568.) „Bittere“, „frühzeitig gerinnende“ Milch. Es konnte, wie früher bereits in mehreren Fällen, nachgewiesen werden, daß die nicht säuernden, der Säuerung entgegenwirkenden Bakterien die Erscheinung des „schlecht säuernden“ und „träge butternden“ Rahms verursachen. Wie es kommt, daß gerade beim Weidegange, wie zu beobachten war, solche Ver-

hältnisse obwalten, läßt sich nur vermuten; wiederholte bakteriologische Unters. von Weidegras zeigten, daß Milchsäurebakterien auf Pflanzen, namentlich auf Gras seltener zu sein scheinen, als man anzunehmen geneigt ist. Bei dem großen Einfluß, den die Unterlage, auf der die Kühe liegen, auf die Flora der Milch hat, kann die Weidemilch leicht der Milchsäurebakterien ermangeln, die unentbehrlich für die Milchflora sind, da nur durch eine kräftige Säuerung die die Milch zersetzenden Bakterien allmählich ausgeschaltet werden u. ein abnormales Verhalten der Milch verhütet wird. — Die Ergebnisse der Unters. der verschiedenen eingelieferten Proben frühzeitig gerinnender Milch u. zur Klarstellung der Verhältnisse eigens angestellter Verss. haben erkennen lassen, daß eine frühzeitig gerinnende Milch dann zustande kommt, wenn Lab und Casease ausscheidende Bakterien u. neben ihnen alkalisierende Bakterien zahlreich und Milchsäurestreptokokken in nicht zu geringer Zahl zugegen sind. Auch „bittere“ Milch gehört hierher, weil der bittere Geschmack von vielen Caseasebakterien erzeugt wird und weil die bittere Milch das Verhalten, sowohl von frühzeitig wie von nicht gerinnender Milch zeigen kann. Sind neben den genannten Bakterien noch Gas, insbesondere CO₂, erzeugende Bakterien vorhanden, kann „käsige“, in groben Flocken gerinnende Milch entstehen. „Nicht gerinnend“, „nicht säuernd“ dürfte Milch oder Rahm dann werden, wenn den Milchsäurestreptokokken erst dann Zutritt zur Milch geworden ist, wenn die Caseasebakterien — z. B. Euterkokken — bereits Zeit zu kräftiger Entw. gehabt haben. Vielleicht ist hierbei auch die Ggw. nicht geringer Mengen alkalisierender Bakterien nötig.

Dosenmilch. In einigen Fällen konnte gezeigt werden, daß nicht mangelhafte Sterilisierung, sondern Undichtigkeit der Dosen das Verderben der Milch verursacht hatte; so enthielt eine solche Exportmilch Milchsäurebakterien, Coli- u. Aerogenesbakterien und -kokken. In einem anderen Falle war die eingedickte Milch nach dem Sterilisieren gallertartig geworden (nachdicken) und zeigte rotbraune Flecken. Letztere konnten auf das Lötmedium (Kolophonium gel. in Spiritus), insbesondere auf die im Rohspiritus enthaltenen Mengen Aldehyd und Furfurol, die mit Eiweißstoffen rotbraune Färbungen geben, zurückgeführt werden. Das Nachdicken wird bereits durch eine höhere Lagerungstemp. während einiger Wochen verursacht. — *Butter.* „Ölige“ Butter enthielt in Bestätigung früherer Erfahrungen (Zusammenwirken von Hefen, Oidien, Coli-, Aerogenes- u. peptonisierenden Bakterien) neben Milchsäurebakterien einen gelben, verflüssigenden Kokkus, und eine Milchzucker vergärende Hefe, in geringer Menge eine Torulaart, ein Oidium, Rosahefe und ein an Aerogenes erinnerndes, aber kein Gas bildendes Kurzstäbchen. — *Fehlerhafter Käse.* Holsteiner Magerkäse wurde auf dem Lager sauer und bekam weiße Flecke. Es ergab sich, daß dem Käser keine gute Milch (solche mit viel Hefen u. Aerogenesbakterien neben überwiegend Milchsäurebakterien) zur Verfügung stand, die Blähen verursacht; um dies zu unterdrücken, hatte der Käser übermäßig gesalzt. Da nach Unterss. von FETTICK bereits mehr als 3% Salz hemmend auf die Bakterien wirken, so mußte in diesem Falle die eine Reifung des Käses bedingende Flora unterdrückt werden. Die weißen Stellen und das weiße Innere der Käse waren demnach nichts weiter als unreifer, zu stark gesalzener Quark; die gelben, weichen Stellen der Rinde waren etwas weniger gesalzen u. teils durch Milchsäurebakterien teils durch von außen hinzugetretene Bakterien gereift. — Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 529—34. Dezember 1911; 41. 2—6. 1/1. 65—68. 1/2. 97—100. 15/2. 129—34. 1/3. 1912. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

A. Trillat, *Studie über die Ursache der Gerinnung der Milch in stürmischen Zeiten.* (Vgl. S. 736.) Die Ursache der bekannten Erscheinung, daß während eines

Sturmes Milch leicht gerinnt, sind die während des Sturmes eintretenden Luftdruckerniedrigungen. Diese rufen eine Entw. der im Boden etc. eingeschlossenen Gase hervor und erleichtern so die B. von Umständen, die für die Konservierung und Aktivierung der in der Luft suspendierten Milchsäuremikroben günstig sind. Die Stürme rufen in den Räumen, in denen sich in Zers. befindliche Substanzen befinden, die günstigsten Bedingungen für das Eindringen von Mikroben in die Milch hervor, zumal da in solchen Zeiten gleichzeitig eine Erhöhung der Temp. und der Luftfeuchtigkeit eintritt. — Die Erscheinungen eines vorzeitigen Verderbens von Fleisch, Wildbret, gewissen gärungsfähigen Fll., Bäckerhefe etc. während stürmischer Perioden sind wahrscheinlich auf analoge Ursachen zurückzuführen. Auch die häufig beobachtete Verschlimmerung von Wunden und die rasche Ausbreitung von Seuchen als Folge meteorologischer Störungen scheinen die gleiche Ursache zu haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 613—16. [26/2.*])

DÜSTERBEHN.

A. van Raalte und Fr. A. J. Lichtenbelt, *Die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter*. In Anbetracht der einander widersprechenden Ergebnisse verschiedener Autoren (vgl. DUMITRESCU und POPESCU, Ann. des Falsifications 3. 149; C. 1910. II. 102; MATTHES und STREITBERGER, Pharm. Zentralhalle 49. 119; C. 1908. I. 1200; BREEN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 79; C. 1908. I. 771; DONS, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 81; C. 1908. I. 771) über die Konstanz der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter haben Vf. nochmals eine ausführliche Unters. hierüber angestellt. Zunächst wurde geprüft, inwieweit das Verf., nach dem die nichtflüchtigen Fettsäuren dargestellt werden, die Refraktionswerte dieser SS. beeinflußt, und gefunden, daß die Dampfdest. einen Einfluß hat auf die Refraktion der Fettsäuren, die durch Verseifung mit alkoh. KOH und Zers. der Seife mit verd. HCl oder H₂SO₄ gewonnen werden, nicht aber auf die Refraktion der Fettsäuren, die als Rückstände von der Best. der REICHERT-MEISZLSchen Zahl bei der Verseifung nach LEFFMANN und BEAM erhalten werden. Man verwendet demnach diese Rückstände, die nach dem Festwerden mit k. W. gewaschen und nochmals mit h. W. geschmolzen werden; nach dem Erstarren werden die Fettsäuren zwischen Fließpapier getrocknet. Zur Entscheidung der Frage, ob die Differenzen zwischen den Refraktionswerten der nichtflüchtigen Fettsäuren tatsächlich kleiner sind als die zwischen den Refraktionswerten der Butterfette selbst, wurden 530 Butterfettproben, die aus den Niederländischen Butterkontrollstationen stammten, untersucht. Bei diesen Proben schwankten die Refraktometerzahlen des Butterfettes zwischen 41,2 und 48,0, der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 31,0 und 36,4. Die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren ist also keineswegs „eine wahre Konstante“, wie DUMITRESCU und POPESCU (l. c.) behaupten. Die Refraktionsdifferenz schwankte zwischen 8,9 und 13,0, so daß die Ansicht von DONS und von BREEN (l. c.), daß diese Differenz ziemlich konstant sei (11—12), nicht bestätigt wird. Die Best. der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren kann demnach nur sehr wenig zur Entscheidung der Frage beitragen, ob ein Butterfett rein oder gefälscht ist, jedenfalls nur wenig mehr als die Werte für die Refraktion des Fettes selbst und die REICHERT-MEISZLSche Zahl. (Chemisch Weekblad 9. 170—76. 24/2. [Januar]; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 81—98. 1/2. 1912. [15/12. 1911.] Dordrecht. Städtisches Unters.-Amt.)

RÜHLE.

G. Büttner, *Über das Vorkommen von Borsäure im Honig*. Nach dem bisherigen Ergebnis einer vorläufigen Unters. scheint Borsäure in reinem Honig sehr häufig, wenn nicht regelmäßig vorzukommen. Bei Anwendung von etwa 25 g Honig wurde eine Curcumareaktion erhalten, doch genügte die Borsäuremenge nicht, um sie ein-

wandfrei mittels des Methylesters zu identifizieren. Die Unters. von 100 g eines reinen märkischen Honigs nach dem Veraschen ergab jedoch auch eine sehr deutliche Grünfärbung der H-Flamme. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 139—40. 15/2. Berlin. Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anst.) RÜHLE.

O. Achert, *Über die Inversion von Saccharose durch Bienenhonig*. Bei einem Honig-Saccharosegemisch, in dem der Honig nie höher als auf 50—55° erwärmt worden war, setzte die Inversion der Saccharose sofort und zum Teil sehr energisch ein; der Gehalt daran ging z. B. in einem Falle innerhalb 4 Monaten bei Zimmer-temp. von 22,05 auf 2,21% zurück. Erhitzen auf 100° zerstörte die Fermente des Honigs, die hier in Frage kommen, nahezu völlig (vgl. MOREAU, Ann. des Falsifications 4. 65; C. 1911. I. 1382). Vf. kann sich auf Grund seiner Erfahrungen der Ansicht WITTES (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 305; C. 1911. I. 1445), daß die Inversion nur unter bestimmten Bedingungen eintritt, nicht anschließen. Bei der Inversionsarbeit im Bienenhonig spielte bei dem untersuchten Honig-Saccharosegemisch die S. des Honigs nicht die wesentliche Rolle, die ihr bisher zugeschoben wurde. — Viele Honige, besonders solche, die größtenteils von Kastanienblüten gesammelt waren, enthielten nicht unbeträchtliche Mengen von Fe und Mn. Tannenhonige aus dem Schwarzwald enthielten durchschnittlich Aschengehalte zwischen 0,8 und 0,99%. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 136—39. 15/2. [16/1.] Freiburg i. Br. Öffentl. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Aug. Chevalier und Em. Perrot, *Die Colabäume und Colanüsse*. Die Abhandlung, welcher zahlreiche Abbildungen beigegeben sind, zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Allgemeines u. Geschichtliches. — 2. Allgemeine Eigenschaften der nutzbar gemachten Colabäume. — 3. Geographische Verbreitung. — 4. Die Colanuß in wirtschaftlicher Beziehung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 534—46.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Hermann C. Lythgoe und Lewis I. Nurenberg, *Die Zusammensetzung der Ingwertinktur*. Die Vf. haben die pulverisierte Ingwerwurzel aus Jamaica, Afrika und Cochinchina mit 95%ig., 70%ig., 50%ig. u. 30%ig. A. perkoliert, die beiden letzten Extrakte sind für lange Zeit trübe. Die erhaltenen Produkte, sowie ein Muster Ingwerharz sind einer eingehenden Unters. unterzogen. Je 2 g Ingwerharz werden mit 100, 75, 50 und 25 cem 95%ig. A. versetzt, nach dem Auffüllen auf 100 mit Magnesia behandelt und filtriert. Bestimmt sind die Dichte, die Refraktometerzahl, A., die festen Bestandteile u. von diesen wiederum die alkohol- und wasserlöslichen Anteile. Bis zu 70%ig. A. und darüber bleiben die Werte für die alkohollöslichen Anteile gleich. Das flüchtige Öl wird im Destillat mittels des Refraktometers oder des FESERSchen Lactoskops bestimmt, 10—15 cem Ingwertinktur werden bei dem letzten Verf. mit W. bis zum Sichtbarwerden der Teilstriche aufgefüllt, die Menge des im Destillat vorhandenen flüchtigen Öls war bei niederprozentigem A. geringer als bei höherprozentigem. Extrakte aus Ingwerwurzel und Harz sind bei Verwendung 95%ig. A. gleich, bei Verwendung von niedrigprozentigem A. fehlen die wasserlöslichen Bestandteile, und somit sind derartige Extrakte nur als alkoh. Getränke oder gefärbtes W. anzusehen. Eine Reihe von Tabellen erläutert die Verschiedenheit der Tinkturen bei Verwendung von Ingwerwurzeln aus verschiedenen Ländern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 910—12. Dez. [12/8.] 1911. Boston. Mass. State Board of Health. Lab. of Food and Drug Insp.) STEINHORST.

Felix Pancier, *Das Opium und die Opiumpräparate des Codex 1908.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 586; 2. 266; C. 1910. II. 691. 1569.) Vf. berichtet über eine Dissertation von PAUL GUÉRY (Lille 1910), welche Unterss. über das Opium und die Opiumpräparate des Codex von 1908 behandelt. Als wesentliches Ergebnis dieser Unterss. wird die Tatsache zu gelten haben, daß es nicht gelingt, aus einem vorschrittmäßigen Opiumpulver mit 10% Morphingehalt eine SYDENHAMSche Opiumtinktur mit dem richtigen Morphingehalt von 1% zu bereiten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 449—60. Amiens.) DÜSTERBEHN.

Félix Pancher, *Notiz über die Darstellung des destillierten Kirschchlorbeerwassers.* Vf. beobachtete bei mehreren Proben von Kirschchlorbeerwasser aus dem Jahre 1910, welche genau nach der Vorschrift des Codex bereitet worden waren, einen zu niedrigen (0,850 anstatt 1%) HCN-Gehalt. Diesen Umstand führt Vf. auf das regnerische Wetter dieses Jahres zurück und empfiehlt, das Kirschchlorbeerwasser fraktioniert abzudestillieren und die Blätter nicht zu zerquetschen, sondern fein zu zerhacken. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 525—26. Amiens. École de méd. et de pharm.) DÜSTERBEHN.

A. Astruc und J. Duvochel, *Über die Menge Alkohol, welche gewisse officinelle Sirupe enthalten.* Vf. haben festgestellt, daß in dem Belladonnasirup, welcher durch Eindampfen eines Gemisches von 100 g Belladonnatinktur und 1000 g Zuckersirup auf 1000 g Gesamtgewicht bereitet wird, noch ca. 80% des mit der Tinktur zugesetzten A. enthalten sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einer Reihe anderer Sirupe. Die Entfernung des A. durch Eindampfen des Gemisches wird also durch den gel. Zucker verzögert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 245—47. 1/3.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturehemie.

A. Demolon, *Über die die Fruchtbarkeit steigernde Wirkung von Schwefel.* (Vgl. BOULLANGER, S. 1138.) Das Rohammoniak von der Reinigung des Leuchtgases ertrief sich im Norden Frankreichs in der *Agrikultur* besonderer Wertschätzung. Der Vf. sprach schon früher (Bulet. annuel. de la Stat. agron. de l'Aisne de 1910) die Ansicht aus, daß die der Fruchtbarkeit günstige Wrkg. dieses rohen Ammoniaks auf den hohen Gehalt an freiem Schwefel (durchschnittlich etwa 40%) zurückzuführen ist. Diese Ansicht hat sich bei Verss. mit Kohlrüben, Pastinaken und Zuckerrüben als richtig erwiesen. In erster Linie scheint das Wachstum von Cruciferen durch Schwefel günstig beeinflußt zu werden. Das Blattwerk zeigt bei Anwendung von Schwefel ein dunkleres Grün u. keine Neigung, gelb zu werden, bei Trockenheit des Sommers. Der Schwefel scheint demnach auf die Entw. des Chlorophylls eine Wrkg. auszuüben, weniger auf die Mikroorganismen des Bodens. Es gelingt, ihn, wenigstens in bestimmten Böden, anzureichern, u. auf diese Weise geringe Mengen von Sulfaten entstehen zu lassen. Diese Möglichkeit spielt vielleicht nur eine sekundäre Rolle bei seiner die Fruchtbarkeit begünstigenden Wrkg., erlaubt aber einigermaßen, seinen Einfluß auf die Färbung der Blätter zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 524—26. [19/2.*]) BLOCH.

L. François, *Pilztötende und antikryptogame kupferhaltige Mischungen.* Zusammenstellung der seit 1884 über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten. (Moniteur scient. [5] 2. I. 145—62. März.) DÜSTERBEHN.

Alexander Herke, *Einfluß verschiedener Wassermengen auf die Ernte und Qualität der Zuckerrübe.* (Vgl. S. 158.) Entsprechende Verss. ergaben, daß mit zu-

nehmender Wassermenge sich fast ausnahmslos der Ertrag des Blattwerks stärker als der Wurzelertrag erhöht; bei verschiedenen Bodenarten scheint ferner für 1 kg Rübensubstanz verschieden viel W. nötig zu sein. Weiter wird die bekannte Erfahrung, daß der Trockensubstanzgehalt der Rübe mit zunehmender Wassermenge fällt, bestätigt; ebenso sinkt auch der prozentuelle Zuckergehalt, aber die absolute Zuckerernte steigt. Ferner sinkt insbesondere im Durchschnitt die absolute N-Menge. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß die stark begossenen, daher größeren Rüben weniger N aufnehmen, vielmehr wandert der N aus der Wurzel in den Kopf und die Blätter. Mit zunehmender Wassermenge verändert sich auch das Verhältnis zwischen Gesamt- und schädlichem N auf Kosten des letzteren, die Qualität der Rübe wird also verbessert (vgl. nachf. Ref. und ANDRÍK, BARTOŠ und URBAN, S. 667). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 1—7. Magyaróvár. Kgl. ung. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.) RÜHLE.

Alexander Herke, *Über die Zusammensetzung verschieden großer Zuckerrüben.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Rüben, die unter gleichen Vegetationsbedingungen standen, nimmt der %-Gehalt an N mit dem Gewichte der Rüben zu, insbesondere trifft dies für den schädlichen N zu. Bei großen Rüben steigt der Gesamt-N zuweilen um das 1,4 bis 1,5fache, der schädliche N dagegen oft um das 2,4 bis 2,6fache. Es zeigen sich hier größere Unterschiede als beim Zuckergehalte, u. da die Qualität der Zuckerrübe ganz besonders vom schädlichen N abhängt, so fallen diese Ergebnisse sehr ins Gewicht. Die Mineralstoffe nehmen mit dem Gewichte der Rübe etwa im gleichen Verhältnisse wie der N zu; ganz besonders zeigt sich dies beim Na. Die P_2O_5 zeigt im allgemeinen das umgekehrte Verhalten. Wegen der Einzelheiten sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 8—12. Magyaróvár. Kgl. ung. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.) RÜHLE.

G. Köck, *Versuch mit vorgequelltem Rübensamen.* Die Verss. STÖRMERS Landwirtschaftl. Wochenschr. f. d. Prov. Sachsen 1912) konnten insofern bestätigt werden, als durch im größeren Maßstabe angestellte Verss. eine günstige Wirkung des Vorquellens des Rübensamens auf den Ernteertrag von Futter- und Zuckerrüben festgestellt werden konnte. Eine Verallgemeinerung dieser Ergebnisse wird vorderhand nicht empfohlen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 13—15. Wien. K.K. Pflanzenschutzstat.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Liebisch, *Über die Fluorescenz der Sodalith- und Willemitgruppe im ultravioletten Licht.* Vf. konstatierte, daß Sodalith, Hauyn und Nosean bei Bestrahlung mit aus einem Woodschen Filter austretendem ultravioletten Licht so lebhaft fluorescieren, daß darauf eine Analyse gegründet werden kann. Zur Erregung der Fluorescenz diente das von H. LEHMANN angegebene, bei ZEISS hergestellte Absorptionsfilter (S. 625), als Lichtquelle eine Eisenkohlen- oder Quarzglasquecksilberbogenlampe, vor das Auge wurde eine mit Auramin-O gelbgefärbte Gelatineplatte gehalten. Das Fluorescenzlicht wurde durch ein Handspektroskop mit Wellenlängenskala analysiert. Gearbeitet wurde bei gewöhnlicher Temp. und in fl. Luft. Prachtvolle orangefarbene Fluorescenz zeigte der farblose oder blaßgrüne Sodalith von Sommaauswürflingen, sowie der hellgraugrüne des Eudialtyzenits von Julianehaab in Grönland und Elluav (Kola) und der aus den Eläolithsyenitpegmatiten des südlichen Norwegens. Sehr schwach fluorescierte dagegen der Sodalith von Vesuvlaven, Trachyten der Phlegräischen Felder u. der dunkelblaue aus Eläolithsyenit

von Bancroft (Canada). Auch die *Noseane* waren verschieden erregbar, am besten die aus dem Sanidinit von Laach, dem Tephrit von Niedermendig und die in Begleitung von Sanidin, Magnetit und Spinell in Drusenräumen sitzenden Krystalle. Vom *Hauyn* leuchten am besten die hellgrauen und -blauen Krystalle (Auswürflinge der Somma, im Albanergebirge, Bracciano, Nordostspitze von Gran Canaria). Die Glieder der Willemitgruppe fluorescieren sehr verschieden nach ihrer chemischen Zus. In hohem Grade wirksam sind die grünen *Troostite* (Stirling und Franklin, N. J.), die wohl nur vom Ca- u. Ba-Uranit übertroffen werden. In fl. Luft zerfällt ihr Spektrum in zwei Gebiete, die durch eine schmale Lücke im Gelb getrennt werden. Beim gelben u. weißen Troostit ist das Licht erheblich schwächer, letzterer leuchtet aber viel länger nach. Jene Lücke im Gelb zeigte sich auch bei Zinkblende, Zinkoxyd, Zinkspat und Kieselzinkerz. Die Beobachtungen bei Belichtung mit spektral zerlegtem ultravioletten Licht (Leuchtachirme aus gepulvertem Material) sind im Original nachzulesen. Vf. konnte unter Einw. von Röntgenstrahlen bei der Sodalithgruppe keine Fluorescenz beobachten, wohl aber eine starke beim Troostit u. Tephroit. Verss. über Phosphorescenz ergaben im wesentlichen dieselben Resultate. Die quantitativen Analysen der Sodalith- u. Willemitminerale gestatten noch nicht, die Abhängigkeit der Fluorescenz von der chemischen Zus. nachzuweisen. Vf. teilt eine Reihe von Beobachtungen EBERHARDS über das Verhalten von Sodalith, Troostit und Tephroit im Bogenspektrum mit u. weist hin, auf welche Elemente bei der Analyse in Zukunft besonders geachtet werden muß. Von Interesse war der Nachweis des Be im weißen Troostit. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 229—40. [7/3.*] Berlin.) ETZOLD.

F. Schumacher, *Die Golderzlagerstätten und das Braunkohlenvorkommen der Rudaer Zwölf-Apostel-Gewerkschaft zu Brád in Siebenbürgen*. Nach einer allgemeinen geologisch-petrographischen Beschreibung werden die Golderzlagerstätten nach ihrer Geschichte, Tektonik, ihren Nebengesteinen und der Ausfüllung der Gangspalten sehr eingehend geschildert. DITTRICH steuert Analysen des normalen und des propylitisierten Andesits bei, in denen sich Gold nicht nachweisen ließ. Bezüglich der Genesis und Entwicklung kommt Vf. zu folgenden Resultaten: Die Erzgänge stellen rein tektonische Spalten dar. Ihre Ausfüllung vollzog sich im wesentlichen durch Thermen, welche die gangbildenden Stoffe in Lag. aus größerer Teufe mit emporbrachten. Nach Vollendung der primären Füllung erfolgte durch deszendierende Sickerwasser eine teilweise Auslaugung der oberen Gangabschnitte und die Konzentration des gel. Goldes in tieferen Gangzonen zu größeren sekundären Ansammlungen. Das Nebengestein besitzt auf die Edelerzfällung der Gänge keinen erkennbaren Einfluß, sondern bloß jenes Verhältnis, in welchem das Nebengestein u. die darin verlaufenden Gangspalten zu den Vulkanschloten des grünsteinartigen Andesits stehen, d. h. die Gänge sind besonders reich in der Nähe dieser vulkanischen Schlote. — Die Braunkohlen sind augenscheinlich miozänen Alters, ähneln den sächsischen und sind im rohen Zustande zur Kesselheizung geeignet. Bei einigen Bohrungen zu Körösbánya sind starke Gasauströmungen beobachtet worden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 1—86. Januar-Februar. Brád.) ETZOLD.

R. B. Young, *Weitere Notizen über das goldführende Konglomerat des Witwatersrandes, nebst einer Diskussion über die Herkunft des Goldes*. Das Gold kommt im „Banket“ fast ausschließlich im Zement, durch Eindringen auf Rissen auch in den Kieseln vor, bildet aber nie alluviale Schuppen und ist durchaus sekundären Ursprungs. Der Hauptprozeß des Banketmetamorphismus war eine Verkieselung. Bei der Pyritbildung sind zwei Stufen zu unterscheiden: 1. kleine rundliche Körner 2. unregelmäßige, nach Quarz pseudomorphe Knollen und Flecken. Das Gold ist

auch zweierlei Alters: 1. fein und regelmäßig verteilt (wohl während der Ver-
kieselung des Banket durch ein primäres, den andern Konglomeraten des Wit-
watersrandes fehlendes Mineral — vielleicht Eisenerz — gefällt), 2. eine spätere
unregelmäßigere, nach vollendeter Verkieselung entstandene B. Die Herkunft des
Goldes ist noch immer unsicher, es kann sowohl aus den basischen Gängen wie
auch aus sauren Intrusivgesteinen, in welchen sein V. nachgewiesen worden ist,
herstammen. (Trans. Geol. Soc. of South-Africa 12. 82—101; Ztschr. f. Krystallogr.
50. 266—67. 27/2. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. S. Harger, *Über das Vorkommen von Diamanten im Dwyka-Konglomerat
und in Mandelstein, und den Ursprung der Diamanten des Vaal-Flusses.* Im Gebiet
der Vaal River Diggings werden diamantführende Kiese nur gefunden, wo das
glaziale Dwykakonglomerat unmittelbar auf den Mandelsteinlaven des Ventersdorp-
systems lagert. In der Nähe von Klipdam werden Diamanten aus dem Konglo-
merat selbst gewonnen, bei Barkly West endlich sind zwei in Mandelsteinkieseln
eingebettete Diamanten gefunden worden. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die
von den Kimberlitdiamanten durch besseres W. und geschliffene Oberfläche ab-
weichenden Vaalflußdiamanten in den andesitischen Mandelsteinlaven entstanden
sind, aus diesen durch glaziale Tätigkeit zur Permocarbonzeit extrahiert und im
Dwykakonglomerat konz. worden sind. Aus letzterem wurden sie in Kiesen weiter
verfrachtet. (Trans. Geol. Soc. of South Africa 12. 139—58; Ztschr. f. Krystallogr.
50. 267—68. 27/2. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. A. Thomson, *Die Muttergesteine der Diamanten in Australien.* Diese Mutter-
gesteine sind dieselben wie die in Afrika. Zu Oakey Creek bei Inverell, Neu-
Südwaales wird ein Dolerit (?) mit Granat und Diopsid genannt, anderwärts ist es
Blue Ground mit Granatpyroxenknollen, die den südafrikanischen Eklogitknollen
vollkommen entsprechen. Sie werden als Ausscheidungen eines überbasischen
Ergußgesteins angesehen, die mit anderen Einsprenglingen der Verwitterung wider-
standen, während das breccierte Muttergestein im Trichter sich zu Blue Ground
umwandelte. (Geol. Magazine 6. 492—97; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 265. 27/2.
Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Max Weidig, *Radioaktive Gase oder Emanationen, ihre Natur und ihre prak-
tische Bedeutung.* Zusammenfassende Abhandlung, unter besonderer Berücksichti-
gung der *Radioaktivität sächsischer Quellen*; vgl. hierzu Ztschr. f. öffentl. Ch. 17.
221; C. 1911. II. 983. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 61—72. 29/2. [24/2.] Freiberg i. S.
Bergakademie.) BUGGE.

Analytische Chemie.

P. Bohrisch, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis.* Es erwies sich als sehr
schwer, absolut chlorfreie *Salpetersäure* im Handel zu erhalten; von 7 Proben ent-
hielten 6 Mengen von 0,25—1 mg HCl pro 100 ccm. — Zum Klären eines trüben *Bitter-
mandelwassers* eignet sich sehr gut geglähte und geschlämmte Kieselgur; der durch
diese Behandlung entstehende HCN-Verlust ist bedeutungslos. — Bei der Prüfung
des *Natriumsalicylats* auf Chloride in Ggw. von A. ist mit überschüssiger HNO₃
anzusäuern. (Pharmaz. Ztg. 57. 189—90. 6/3.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Spät, *Über die Zersetzungsfähigkeit der Bakterien im Wasser. Ver-
suche über eine neue Methode der Wasserbeurteilung.* Das zu untersuchende W.

wurde mit verschiedenen Mengen 2%ig. sterilisierter Peptonlsg. versetzt, bei 37° gehalten und dann das gebildete NH_3 bestimmt. Die Zersetzungsfähigkeit des W. (NH_3 -Produktion) wird nach der Titration in $\frac{1}{100}$ ccm n. Natronlauge ausgedrückt. Bei sterilen Wässern konnte niemals eine B. von NH_3 nachgewiesen werden, bei keimarmen war die NH_3 -Produktion sehr gering, bei keimreichen u. verunreinigten Wässern erreichte dieselbe beträchtliche Werte. Die Zersetzungskraft des W. geht nicht immer mit der absoluten Keimzahl Hand in Hand, da die Wasserbakterien wenigstens auf den hier verwendeten Nährböden, nur verschwindend kleine Mengen von NH_3 zu bilden imstande sind. Auch die für die hygienische Bedeutung des Trinkwassers in Betracht kommenden pathogenen Bakterien, sowie das echte *Bact. coli* haben keine erhebliche NH_3 -Produktion ausgelöst. Dagegen konnte bei den Bodenbakterien stets eine sehr intensive zersetzungserregende Wrkg. konstatiert werden.

Die Zersetzungskraft könnte als Kriterium für die hygienische Beurteilung des W. verwendet werden, indem eine erheblichere NH_3 -Bildung (über 5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NaHO) auf eine Verunreinigung und Kommunikation mit oberflächlichen Bodenschichten hinweist. Dieses Verf. würde sich namentlich sehr zur raschen Orientierung über die Qualität des W. eignen, da bei schlechten, stark verunreinigten Wässern das Resultat schon nach 24 Std. zu erzielen ist. Der Grad des Zersetzungsvermögens ändert sich auch beim längeren Stehen bei Zimmertemp. nicht wesentlich, weshalb diese Unters. nicht sofort an Ort und Stelle ausgeführt werden muß und ein Transport ohne Eisverpackung zulässig ist.

Die bis jetzt untersuchten Brunnen zeigten bei verschiedenen Entnahmen, auch nach längerer Zeit, hinsichtlich des Zersetzungsvermögens ein konstantes Verhalten. Diese Eigenschaft könnte bei wiederholten periodischen Unters. als Anhaltspunkt für die Beurteilung dienen, indem eine plötzliche Steigerung der NH_3 -Bildung mit Sicherheit auf das Eindringen von Verunreinigungen von der Bodenoberfläche u. somit auf die Möglichkeit einer Infektion zurückgeführt werden darf.

Abwässer zeigen ausnahmslos eine starke, mit stinkender Zers. des Nährbodens einhergehende NH_3 -Bildung, deren Intensität im allgemeinen vom Grade der Verunreinigung abhängig ist. Doch scheinen nicht unbedeutende NH_3 -Mengen während der Bebrütung zu verdunsten, u. da mit dem Verf. nur das gebundene NH_3 nachgewiesen wird, kann ein strenger Parallelismus zwischen dem Grad der Verunreinigung und der produzierten NH_3 -Menge nicht immer nachgewiesen werden. Dagegen dürfte die Best. der geringsten Abwassermenge, die noch NH_3 zu bilden vermag, ein Urteil über den Grad der Verunreinigungen gestatten. Nach Vf. konnten noch Mengen von 0,0005 ccm Abwasser (Kläranlage) eine sehr intensive Wrkg. entfalten. (Arch. f. Hyg. 74. 237—88. Prag. Serolog. Abteil. d. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.)

PROSKAUER.

Am. Vozárik, Verfahren zur Veraschung von Nahrungsmitteln und von anderen organischen Stoffen zwecks Bestimmung ihres Phosphorgehaltes. Vf. benutzt das Veraschungsverf. von ESCHKA (DINGLERS Polytechn. Journ. 212. 403) mit einigen Änderungen: 1 g der Substanz animalischer Herkunft oder 3 g von Vegetabilien werden mit 0,2 g gesiebter Magnesia im Platintiegel sorgfältig gemengt und bei schiefgelegtem offenen Tiegel zur Verkohlung gebracht, wobei die Bunsenflamme gegen den Tiegelrand gerichtet wird. Nach Beendigung der Verkohlung verschiebt man die Flamme nach dem Tiegelboden zu, deckt den Tiegel in schiefer Lage mit dem Deckel halb zu, so daß die Verbrennungsluft den Tiegelraum von unten nach oben, um den oberen Deckelrand herum, durchstreichen kann, u. sucht den Tiegel in starke Glut zu bringen. Die Asche, die bei dieser Methode erhalten wird, stellt ein loses, bei vegetabilischen Proben auch lockeres Pulver dar, das leicht

aus dem Tiegel zu bringen ist. Die Best. der Phosphorsäure geschah nach dem im folgenden Ref. mitgeteilten Verf. Die Veraschungsmethode des Vfs. gibt gute, mit dem NEUMANNschen Säureverf. übereinstimmende Werte. — Der Phosphorverlust bei Veraschung ohne basischen Zusatz kann recht erheblich sein. Er betrug bei Eidotter 84%, bei Mais 26%, bei Milch und Fleisch 8—10%, bei Reis 4%. Bei Erbsen-, Weißsemel- und Kartoffelaschen findet kein Verlust statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 426—32. 19/2. 1912. [11/12. 1911.] Graz. Univ.-Kinderklinik.)

KEMPE.

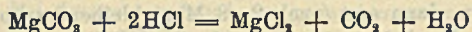
Am. Vozárik, Über urantitrimetrische Phosphorbestimmung in Nahrungsmitteln und anderen organischen Stoffen und die Fehler des Verfahrens. Das titrimetrische Uranverf. ist bisher zur Best. von organisch gebundenem P nur selten benutzt worden. Vf. untersuchte zunächst die Fehlerquellen bei diesem Verf. u. kommt darüber zu folgenden Ergebnissen: 1. Bei der urantitrimetrischen Best. der Phosphorsäure in Aufschlüssen von organischen Stoffen kommen außer freier und halbgebundener Mineralsäure auch noch der Gehalt an Essigsäure, an differenten gel. Salzen, besonders den Alkali- u. Erdalkaliacetaten und an Aluminiumferriphosphat als Fehlerquellen in Betracht. Die zu titrierende Lsg. darf kein gegen Phenolphthalein sauer reagierendes Phosphat und kein Aluminiumeisenphosphat enthalten. Die schädliche, die Zuverlässigkeit der Methode beeinträchtigende Wrkg. freier Essigsäure beginnt mit dem Gehalt von ca. 0,36% bei der Cochenilletinktur und mit ca. 0,6% bei dem Ferrocyankalium als Indicator und die Wrkg. von Na-, NH₄- und Mg-Acetat mit einem Gehalt von resp. 4, 2 und 0,75%. — 2. Die SS. haben auf die gebräuchlichen beiden Uranindicators eine gegensätzliche Wrkg., durch die die Anzeigen der Cochenilletinktur erhöht, die des Ferrocyankaliums aber erniedrigt werden. Die beiden Indicators zusammen angewandt, lassen daher einen etwaigen auf der Wrkg. der genannten Stoffe basierenden Versuchsfehler aus der Divergenz ihrer Anzeigen erkennen. — 3. Enthält die phosphorsaure Lsg. eine größere Menge an differentem Fremdsalz gel., so muß die Wrkg. des letzteren ermittelt und in Rechnung gebracht werden. — 4. Die Inkonstanz des Urantiterwertes ist nur scheinbar und hat ihre Ursache in dem Nichtberücksichtigen der für die Indicatorrk. benötigten Uranmenge.

Auf Grund dieser Ergebnisse kommt Vf. zu folgender praktischer Ausführung des Verfahrens. Die nach dem Magnesiaverf. (cf. vorst. Referat) gewonnene Asche wird in 5%ig. HCl (10 ccm pro 0,2 g MgO) h. gel., mit 2—3 Tropfen konz. HNO₃ versetzt u. filtriert. Zur Überführung der salzsauren Lsg. in die essigsäure wird — nach Zugabe eines Tropfens 1%ig. Phenolphthaleins — 5%ig. Natronlauge bis zur bleibenden erkennbaren Rötung und noch 0,5—1 ccm im Überschuß zugefügt, dann die gebräuchliche saure Natriumacetatlg. wieder vorerst bis zur bleibenden Entfärbung und dann 2—3 ccm im Überschuß. Das ausgeschiedene Aluminiumferriphosphat wird abfiltriert und bestimmt. Zur Titration des Filtrats setzt man die Uranlg. (Vf. benutzt Uranylnitrat) der vorher zum Sieden erhitzten und mit 5 Tropfen Cochenilletinktur (1 g Cochenillepulver in 40 ccm W. u. 10 ccm A.) versetzten phosphorsauren Lsg. zu, bis die Cochenillerk. aufzutreten beginnt. Dann stellt man die Ferrocyankaliumtupfprobe (mit gesiebtem Ferrocyankaliumpulver) an und fügt die wenigen für die Endrkk. fehlenden Tropfen an Uranlg. noch zu. Als Endrkk. des Cochenillelackes gilt dem Vf. ein an Intensität nicht mehr merklich zunehmendes Grün (oder Blaugrün bei nicht ganz tonerdeisenfreien Lsgg.), und als die des Ferrocyankaliums eine erkennbare bräunliche Verfärbung des Salzhäufchens und des von diesem abfließenden Tupftropfens. Die Anzeigen der beiden Indicators sollen bis auf 0,1 ccm übereinstimmen; andernfalls liegt ein Versuchsfehler vor.

Die erhaltenen Werte sind noch zu reduzieren. Für gewöhnlich stellt man die Uranlg. so ein, daß 20 ccm der Lsg. 0,1 g, 1 ccm somit 0,005 g Phosphorsäure entsprechen. Von den 20 ccm der Lsg. entfallen jedoch 0,06, bzw. 0,14 ccm auf die Indicatorreaktion und nur der Rest auf die Bindung der Phosphorsäure. Der richtige Titerwert der Uranlg. ist daher $\frac{0,10}{19,94} = 0,005015$ für eine mit Cochenille gestellte Lsg. und $\frac{0,10}{19,88} = 0,005035$ für mit Ferrocyankalium gestellte Lsg. Von den für die Best. verbrauchten ccm der Uranlg. ist noch der Betrag des Uranüberschusses, das ist die Zahl 0,06, bzw. 0,14 in Abzug zu bringen, um als Rest den reduzierten Uranwert zu erhalten. — Ein Vergleich einiger nach der Methode des Vfs. u. nach der Citratmethode ausgeführter Bestat. ergab eine gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 433—56. 19/2. 1912. [11/12. 1911.] Graz. Univ.-Kinderklinik.)

KEMPE.

V. Fortini, *Beitrag zur Bestimmung der Magnesia in Magnesiumcarbonat und in seinen Gemischen mit Asbest*. Da bei der Rk. $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ eine bedeutende Wärmemenge frei wird, während die Umsetzung:



ohne Wärmeentw. verläuft, so läßt sich diese Tatsache zu einer calorimetrischen Best. verwerten. Zahlreiche Verss. haben gezeigt, daß sich auf diesem Wege auch kleinere Mengen gebrannter Magnesia neben kohlensaurem Magnesium nachweisen lassen. Man kann jedes Calorimeter mit Rührer und empfindlichem Thermometer benutzen, das von HCl nicht angegriffen wird. Mit einer Pipette werden 25 ccm HCl (spez. Gew. 1,019, mit 1 Tl. W. verd.) in den Kolben gebracht. Man liest die Temp. ab, fügt eine ganz genau gewogene Menge (0,5—1 g) der Substanz hinzu und beobachtet unter fortwährendem Umschütteln das Ansteigen der Temp. bis zur Konstanz. Die Temperaturzunahme ist proportional der Reaktionswärme, also auch dem vorhandenen Magnesiumoxyd. (Chem.-Ztg. 36. 270—71. 9/3. Laboratorio chimico delle Gabelle. Genua.)

JUNG.

A. Straub, *Nachweis geringer Zinkmengen in Wein*. 100—200 ccm Wein werden sd. mit h. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt und erhitzt. Der Nd. wird abfiltriert, ausgewaschen, in HCl gel., mit wenig K_2CrO_4 oxydiert, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 mit Na-Acetat abgeschieden u. im Filtrat hiervon Zn mit H_2S gefällt. (Ztschr. f. Unters. Nahrung-u. Genußmittel 23. 140. 15/2. Nürnberg.)

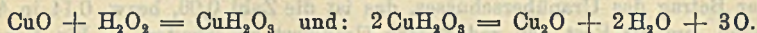
RÜHLE.

John G. Fairchild, *Neuerungen bei der elektrolytischen Bleibestimmung*. 5 g der zu untersuchenden Bleischlacke werden in Salpeterschwefelsäure im KJELDAHL'schen Kolben gelöst und einige Zeit erwärmt. Die kalte Lsg. wird filtriert, der Nd. in einen Kolben gespült und mit Ammoniumacetat gelöst. 100 ccm des auf 500 ccm gebrachten Filtrats werden mit W. u. 30 ccm HNO_3 (D. 1,42) auf 200 ccm verdünnt u. mit 0,25 Amp., 2—2,5 Volt $1\frac{1}{2}$ Stdn. und dann $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 0,5 Amp. bei 50—60° elektrolysiert. Die zylinderförmige Anode hat 25 qcm, die Kathode 12 qcm Oberfläche. Alles Blei wird als Superoxyd niedergeschlagen, bei Ggw. größerer Mengen Cu ist etwas weniger HNO_3 beim Elektrolysieren zuzusetzen. Die erhaltenen Resultate stimmen, wie eine beigegebene Tabelle zeigt, gut, die Resultate sind etwas niedriger als die nach der Chromatmethode erhaltenen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 902—3. Dez. [28/9.] 1911. Washington D. C. U. S. Geolog. Survey.)

STEINHORST.

Paul Jannasch und Oskar Rontala, *Über die quantitative Trennung des Kupfers von Arsen, Aluminium, Zink, Wolfram und Zinn in natronalkalischer*

Rohrzuckerlösung durch Wasserstoffperoxyd. (Vorläufige Mitteilung.) Versetzt man eine CuSO_4 -Lsg. mit so viel Rohrzucker, daß überschüssiges Natron keine Fällung von Kupferhydroxyd mehr hervorruft, so erzeugt jetzt H_2O_2 eine smaragdgrüne Färbung, welche beim Erwärmen wieder in Blau zurückgeht und alsdann unter Entfärbung einen gelben, allmählich rot werdenden Nd. von *Kupferoxydul* ausscheidet. Offenbar beruht diese Rk. auf der anfänglichen B. von Kupferhyperoxyd und dessen nachträglichem Zerfall:



Das nach dem Abfiltrieren des Nd. erhaltene Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ferrocyankalium nicht die Spur einer rötlichen Färbung; das Cu ist also quantitativ ausgefallen. Vf. haben mit Hilfe dieser Rk. einige quantitative Kupfertrennungen ausgeführt; aus den mitgetheilten Analysenzahlen ist die Brauchbarkeit der Methode ersichtlich.

In Ggw. von As_2O_3 wird die Reaktionslg. nach Zugabe von H_2O_2 zunächst braunrot u. trübe, dann allmählich wieder klar, über verschiedene grüne Nuancen hindurch rein blau u. dann erst (nach 2—3 Min.) bleibend trübe. Die anfänglich gelbe, schließlich ins Dunkelrote übergehende Cu_2O -Fällung hat sich nach 15 Min. langem Erhitzen zu Boden gesetzt. Zur Vollendung der Fällung empfiehlt sich nochmaliger, vorsichtiger Zusatz von H_2O_2 . Das Filtrat wurde mit konz. HNO_3 eingeeengt u. das As als Pyromagnesiumarsenat bestimmt. — Die Trennung des Cu von Al gelang bei Ggw. von mindestens 6 g NaOH ohne jede Schwierigkeit; zur Best. des Al in den Filtraten war eine Reihe von besonderen Verss. erforderlich. Eine vollständige Abscheidung läßt sich erzielen, wenn man den Eindampfrückstand in der Platinschale mit einem Gemisch von 65% ig. HNO_3 und 15% ig. H_2O_2 zwei- bis dreimal eintrocknet. Man erhält so eine Salzmasse, welche sich beim Zusammenschm. nur noch stellenweise etwas schwärzt, dann aber eine farblose Schmelze liefert. Aus dieser läßt sich durch Auflösen in h. W., Ansäuern mit HNO_3 , Filtrieren und Zusatz von NH_3 die Tonerde vollständig herausfällen.

Bei den Verss. über die Trennung von Cu u. Zn zeigte sich, daß bei einem zu geringen Gehalt der Cu-Zn-Zuckerlg. von NaOH das Zn fast vollständig mit ausfällt. In Ggw. von mehr NaOH erhält man zufriedenstellende Resultate. Eine Erhöhung des Zuckergehalts scheint ohne Einfluß zu sein. Zur Zn-Ausfällung in der vom Cu_2O abfiltrierten Fl. muß die organische Substanz vollkommen zerstört werden. Zweckmäßig dampft man die eingetrocknete Zucker-Zn-Lsg. zweimal mit roter, rauchender HNO_3 ab u. behandelt dann mit H_2O_2 - HNO_3 . — Bei der Trennung des Cu von Sn geschieht die Fällung des Cu wie oben. Es entsteht bei dem H_2O_2 -Zusatz in der Kälte zuerst ein brauner, flockiger Nd., beim Erwärmen jedoch eine blaue, klare Fl., aus welcher sich das gelbe Cu_2O ausscheidet. Zur Best. des Sn ist es nötig, durch Eindampfen mit HNO_3 und $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ die organische Substanz vollständig zu zerstören, wenn man das Sn als Zinnsäure abscheiden will. Indessen kann man auch das alkal. Cu_2O -Filtrat direkt mit gelbem Ammoniumsulfid versetzen u. dann das gebildete SnS_2 durch Essigsäure ausfällen. — Nach der gleichen Methode läßt sich auch Cu von *Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Phosphorsäure etc. trennen.* — In allen Fällen muß das Abfiltrieren des Cu_2O ohne jede Unterbrechung geschehen, weil sonst event. Spuren von Cu wieder in Lsg. gehen können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 598—604. 9/3. [19/2.])

JOST.

P. Jannasch, Über die Verwendung eines Gemenges von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd bei analytischen Untersuchungen. Hat man bei der forensischen Analyse nach Zerstörung der organischen Substanz durch $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ oder freie

HClO₃, die Metalle der H₂S-Gruppe auszufällen, so erhält man stets reichliche Ndd. von gelblicher bis dunkelbrauner Farbe, die im wesentlichen organischer Natur sind. Die vollständige Zerstörung aller organischen Substanzen läßt sich nur sehr mühsam mit Hilfe großer Quantitäten roter, rauchender HNO₃ durchführen. Rascher und vollständiger erreicht man diesen Zweck durch Einw. eines Gemisches von 65%ig. HNO₃ u. 15–20%ig. H₂O₂. Man braucht die H₂S-Ndd. nur 1–2-mal mit rauchender HNO₃ u. dann mit HNO₃ + H₂O₂ abzudampfen, um ein rückständiges Öl von höchstens weingelber Farbe zu erhalten. — Vielleicht leistet auch ozonreiches Sauerstoffgas (JANNASCH, GOTTSCHALK, Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 497; C. 1906. II. 711) hier gute Dienste.

Bei der *Vertreibung der NH₄-Salze* im Gang der Analyse durch konz. HNO₃ läßt sich häufig eine zerstörende Wrkg. des der S. beigemengten H₂O₂ dann beobachten, wenn die HNO₃ allein versagt. Zur Vertreibung am besten geeignet ist die 65%ige HNO₃ (D. 1,4), wenn es sich um NH₄Cl handelt; für NH₄NO₃ ist ein Zusatz von konz. HCl erforderlich. (NH₄)SO₄ kann man entfernen durch wiederholtes Abrauchen mit einem Gemisch von starker HCl und HNO₃ oder auch mit HNO₃ + H₂O₂. — Bei *Ammoniumphosphaten* gelangt man nur zum Ziel, wenn man mit Gemischen von starker HNO₃ und fl. Brom unter zeitweisem Umrühren abraucht. — Im Gange der Silicatanalyse vertreibt man zweckmäßig vor der Trennung der Magnesia von den Alkalien das NH₄Cl durch HgO mit HNO₃. Dieses Verf. ist besser als das bisher übliche Fortjagen der gesamten NH₄-Salze über der Flamme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 605–7. 9/3. [19/2.]) JOST.

E. Voisenet, *Nachweis von Methylalkohol in den Alkoholpräparaten, insbesondere in der Jodtinktur.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris. [3] 35. 748; C. 1906. II. 1284.) Man entfärbt 2 ccm Jodtinktur mit Na-Hyposulfit, gibt 10 Tropfen 10%iger Kalilauge hinzu, verd. mit W. auf 20 ccm und destilliert von dieser Fl. langsam innerhalb 10 Minuten 5 ccm ab. 2 ccm dieses Destillats verd. man auf 20 ccm, versetzt es mit 0,2 g K₂Cr₂O₇ und 1 ccm 20%iger H₂SO₄ und unterwirft die Fl. nach eingetretener Lsg. einer langsamen, fraktionierten Dest., wobei die ersten 6 ccm Destillat entfernt, die darauffolgenden 4 ccm aber aufgefangen werden. Mit diesem Destillat stellt man die l. c. beschriebene Probe auf die Ggw. von Methylalkohol, bezw. Methylal mit Hilfe von Eiweißlsg. und nitrihaltiger HCl an. — Man kann dieses Verf. auch bei anderen alkoh. Tinkturen anwenden. In solchen Fällen, wo, wie z. B. beim Campherspiritus, die wirksamen Bestandteile nicht völlig entfernt werden können, empfiehlt sich die gleichzeitige Anstellung eines blinden Vers. mit reinem A. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 240–45. 1/3.) DÜSTERBEHN.

W. Arnold, *Die Bestimmung des Molekulargewichtes kleiner Fettsäuremengen.* Das Verf. von JUCKENACK und PASTERNAK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 193; C. 1904. I. 1025) läßt sich bei sinngemäßer Abänderung auch bei den POLENSKESCHEN Fettsäuren (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 444; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 153; C. 1907. II. 1120) verwenden. Bei den kleinen Fettsäuremengen, um die es sich hierbei meist handelt, empfiehlt es sich, der Genauigkeit und der Hydrolyse der Seifen bei Ggw. von W. wegen, mit alkoholischer $\frac{1}{20}$ -n. Lauge zu titrieren. Wesentlich ist ferner, daß die Seife in feingepulvertem Zustande und nur im Wassertrockenschranke getrocknet wird. Die Arbeitsweise richtet sich nach der Form, in der die SS. vorliegen (reine SS., wss. Lsgg. von Fettsäuren [REICHERT-MEISZLSche Destst.] und in A. gel. flüchtige wasserunl. Fettsäuren [POLENSKESCHE Fettsäuren in alkoh. Lsg.]); vgl. hierzu das Original. Die *Berechnung des Mol.-Gew.* beruht auf folgenden Überlegungen: Eine Kaliseisenmenge, die 39 g K enthält, gibt beim Zerlegen durch S. eine um 38 g

leichtere Fettsäuremenge, da für 39 g K eintritt 1 g H. Die 39 g K sind aber enthalten in 20 l $\frac{1}{20}$ -n. KOH. Eine Seifenmenge, die bei ihrer B. 1 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH gebrauchte, erfährt bei ihrer Überführung in Fettsäure eine Gewichtsverminderung $\frac{39 - 1}{20000} = 0,0019$. Da bei dem vorliegenden Verf. das Seifengewicht (s) und die erforderlich gewesene Anzahl (v) ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH bekannt sind, so ist das unbekannte Gewicht (S) der Fettsäuren:

$$S = s - v \times 0,0019. \quad (1)$$

Andererseits entsprechen 20 l $\frac{1}{20}$ -n. KOH den molekularen Mengen M einer Fettsäure oder Fettsäuremischung, so daß 1 ccm dieser Lauge der Fettsäuremenge $\frac{M}{20000}$, und das Volumen v der Fettsäuremenge:

$$S = v \times \frac{M}{20000} \quad (2)$$

entspricht. Wird Gleichung 2 nach M aufgelöst u. S durch den Wert Gleichung 1 ersetzt, so ist:

$$M = \frac{(s - v \times 0,0019) \times 20000}{v}. \quad (3)$$

Bei dieser Formel ist Voraussetzung, daß s nur aus Seife besteht, u. die KOH eine reine Lsg. von KOH in A. ist. Beides trifft praktisch nicht ganz zu, so daß die Formel 3 eine kleine Abänderung erfahren muß. Zunächst ist von s das Gewicht des Phenolphthaleins, bzgl. bei Bestst. mit POLENSKESchen SS. das Gewicht des Rückstandes des neutralisierten Alkoholvolumens abzuziehen; dann verbleibt s im Sinne der Gleichung 3. Ferner liefern die verwendeten KOH-Laugen beim Neutralisieren mit H_2SO_4 meist etwas mehr Sulfat, als die Theorie für K_2SO_4 verlangt; dieses kleine Plus muß jeweils bestimmt werden (Neutralisieren von 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH mit H_2SO_4 [Phenolphthalein], vorsichtiges Eindampfen, schwaches Glühen u. Wägen der auch vorher gewogenen Pt-Schale). 1 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH entspricht 0,00435 g K_2SO_4 . Wird hierfür in einem besonderen Falle gefunden 0,00439 g K_2SO_4 , so muß der Faktor 0,0019 um 0,00004 vermehrt werden.

Bei den meisten Bestst. mit reinen Fettsäuren weichen die gefundenen Mol.-Geww. nicht um mehr als 2 Einheiten von den theoretischen Werten ab. Bei Capryl- und Caprinsäurebestst. entstehen größere Unterschiede (bis 4 Einheiten), wahrscheinlich weil ihre K-Salze in wss. Lsg. bereits etwas hydrolysiert zu sein scheinen, und weil somit beim Eindampfen solcher Lsgg. kleine Gewichtsverluste entstehen können. Gute Ergebnisse wurden bei Butter- und Caprinsäurebestst. erhalten, so daß der Verwendung dieses Verf. bei REICHERT-MEISZLSchen Destillaten von Butterfetten nichts im Wege stehen dürfte. Bei REICHERT-MEISZLSchen Destillaten, die relativ viel Caprylsäure enthalten (Cocosfett), wird man dem tatsächlichen Mol.-Gew. im allgemeinen wohl näher sein, wenn man das analytisch ermittelte um 1—1,5 Einheiten erhöht. Erforderlich sind bei dem Verf. sehr genaue Wägungen und Titrationsen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 23. 129—35. 15/2. [12/1.] München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

W. Greifenhagen, *Bestimmung der Rohfaser bei staubartig feinen Stoffen.* Es werden hierbei nach dem Verf. von J. KÖNIG schwer filtrierbare Fl. erhalten, die man zunächst stärker verdünnen und sich absetzen lassen soll. Hierauf soll die klare Fl. abgehebert und der Bodensatz nach dem Verdünnen und Kochen filtriert werden. Dieses zeitraubende Verf. läßt sich abkürzen bei Verwendung einer

Nutsche oder gleich großen Porzellanplatte, in einen Trichter eingelegt. Nach dem Aufbringen einer genügend starken Asbestlage kann die unverd. h. Fl. bei kräftigem Saugen ohne weiteres filtriert werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 101—2. 1/2. [3/1.] Harburg a/E. Chem. Unters.-Amt. d. Stadt.)

RÜHLE.

Saderce, *Über die Dichtebestimmung*. Vf. bespricht die Schwierigkeiten, die einer genauen Dichtebest. von Zuckersäften entgegenstehen, und die Ursachen, die eine Veränderung der Dichte bewirken können. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 532—39. Februar.)

RÜHLE.

W. Heubner und H. Rosenberg, *Photographische Bestimmung der Intensitätsverteilung in Blutspektren*. Die Lage der Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins u. seine Derivate ist durch LEWIN, MIETHE u. STENGER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 80; C. 1907. II. 245) photographisch fixiert worden. Vf. wollen diese Unters. durch Best. der *Absorptionskoeffizienten* in den verschiedenen Spektralbezirken ergänzen. Sie setzen zunächst die theoretischen Grundlagen der Intensitätsbest. durch Schwärzungsmessungen auseinander sowie ihre Realisierung mit Hilfe des Hartmannschen Mikrophotometers. Vergleichende Aufnahmen der Intensität des ursprünglichen und des durch Absorption geschwächten Lichtes werden gleichzeitig gemacht, um Fehler durch Schwankungen der Lichtquelle zu vermeiden. Dazu wurde eine Doppelkuvette benutzt, deren beide Kammern nur je eine Hälfte des Spektrographenspaltes bedeckten. Die Absorption ist so stark, daß man, um Überexpositionen zu vermeiden, das nicht absorbierte Licht um einen angebbaren Betrag schwächen muß. Dies geschah durch ein neutral gefärbtes Absorptionsglas. Die Aufnahmen zerfielen in zwei Teile, deren erster der Gewinnung der nötigen Schwärzungen von Konstruktion der Schwärzungskurve gewidmet war, während der zweite die Fixierung der Blutspektren mit den nötigen Vergleichsspektren umfaßte. Zur Isolierung einzelner Spektralgebiete für die Schwärzungskurve diente ein Satz von 8 monochromatischen Filtern der Firma WRATTEN & WAINWRIGHT. Zur Erzeugung der Blutspektren gebrauchten sie einen Gitterspektrographen mit horizontalem Spalt und einer Gitterkopie von THORP. Um die Schichtdicke innerhalb der Kuvette zu verändern, benutzten die Vf. 3 eingesetzte planparallele Glasblöcke. Zur Verdünnung des Blutes verwandten sie 0,1%ig. Sodalsg.; die für photographische Aufnahmen günstigste Sättigung der Farbe entsprach einem Prod. Schichtdicke \times Konzentration etwa = 0,01 cm. Die Aufnahmen wurden auf panchromatischen Platten von WRATTEN & WAINWRIGHT vorgenommen. Die Extinktion des Lichtes in der leeren Kuvette u. in den Glasblöcken wurde bestimmt, und die gefundene Unabhängigkeit von der Farbe zeigte, daß es sich nur um Reflexion, nicht aber um Absorption handelt. Ermittelt wird für eine Reihe von Blutsgg. und Spektralgebieten der Ausdruck $\lg \left(\frac{J'}{J} \right)$, wobei J' und J die Intensitäten des durch die Lsg. geschwächten u. des ungeschwächten Lichtes bedeuten. Die Farbe des Blutes ist durch die relativen Werte von $\frac{J'}{J}$ in den verschiedenen Spektralgebieten charakterisiert. Ein Maximum der Gasabsorption des Blutes, das MANCHOT für eine bestimmte Verdünnung annimmt, sollte sich durch Änderung der Farbe bemerkbar machen. Nach den Vf. aber ändert sich die Farbe in dem definierten Sinne bei der Verdünnung nicht, was gegen MANCHOT spricht. Die untersuchten Blutsorten waren hauptsächlich *Kaninchenblut*, außerdem *Hammel-* und *Schweineblut*. Nach HÜFNER ist besonders geeignet zur Charakterisierung der Farbe der Quotient $\frac{\epsilon'}{\epsilon}$, d. h. derjenige der Extinktionskoeffizienten in den Spek-

tralbezirken 531,5 bis 542,5 u. 554 bis 555 $\mu\mu$; sie entsprechen etwa dem Helligkeitsminimum des zweiten im Grün gelegenen Streifens des Oxyhämoglobins und dem Helligkeitsmaximum zwischen beiden Streifen. Wegen des großen Materials an Werten $\frac{J'}{J}$ über das ganze Spektrum hin konnten Vf. diese Definition sehr genau realisieren. Außerdem bestimmten sie den Quotienten $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, entsprechend dem Extinktionskoeffizienten im Helligkeitsmaximum zwischen beiden Streifen u. im Helligkeitsminimum des ersten, im Gelb liegenden Streifens des Oxyhämoglobins. Dabei ergab sich, daß die untersuchten Blutarten keinen Unterschied der Farbe aufweisen, der mit der vorhandenen Messungsgenauigkeit nachweisbar wäre. Man sieht aus den Zahlen deutlich den Einfluß der Breite der ausgeschnittenen Spektralgebiete auf den Wert der Quotienten. Vf. bestimmen auch die Lage der Umkehrpunkte der Absorptionskurve und vergleichen sie mit früheren Angaben. Über das Methämoglobin wurde nur ein orientierender Vers. gemacht. Der Arbeit sind Tabellen u. Kurven der Absorptionskoeffizienten sowie Reproduktionen der Photographien angeschlossen. (Biochem. Ztschr. **38**. 345—84. 10/2. 1912. [19/12. 1911.] Göttingen und Tübingen.) BYK.

René Souèges, *Verwendung von gasförmigen Reagenzien zur Charakterisierung der wirksamen Bestandteile in den Drogen*. Vf. verfährt z. B. zum Nachweis der *Anthraglucoside* in Rhabarber, Cascara Sagrada, Frangula, Senna in der Weise, daß er in eine Petrischale ein Uhrglas in umgekehrter Lage, auf dasselbe einen Objekträger und auf diesen einige Schnitte der betreffenden Drogen legt. Der Boden der Schale wird mit einer Schicht Ammoniakflüssigkeit bedeckt, die Schale verschlossen und die Schnitte 2—5 Minuten lang der Einw. der NH_3 -Dämpfe ausgesetzt. Hierauf werden die Schnitte in üblicher Weise in einen Tropfen Vaselineöl eingeschlossen. Diejenigen Zellen, welche Anthraglucoside enthalten, färben sich rasch und begrenzt rot, ohne daß die Färbung auf die benachbarten Zellen übergreift. So zeigen nur die in der Mitte des Mesophylls gelegenen Zellen des Schwammparenchyms der *Sennablätter* die charakteristische rote Färbung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **18**. 526—29.) DÜSTERBEHN.

A. Leclère, *Notiz über die Titration der Brechnuß- und Belladonnapräparate (Verfahren des Codex)*. Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, bei diesen Titrationen nicht nur die Alkalinität des W. und die Acidität des Ä. zu berücksichtigen, sondern auch den Titer der $\frac{1}{100}$ -n. NaOH in Ggw. von Jodeosin und Ä. gegen die $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 einzustellen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **5**. 247—51. 1/3.) DÜSTERBEHN.

James Burmann, *Über die chemische Wertbestimmung der Digitalis*. (Vollläufige Mitteilung.) Die Methode beruht auf der Best. der in Chlf. I. Gesamtglucoside (wahres + ψ -Digitoxin). Man hat folgende Punkte zu beobachten. — 1. Die Lösungsmittel müssen chemisch rein, Chlf., Ä. und PAe. wasserfrei, d. h. vorher über P_2O_5 destilliert worden sein. Der Kp. des PAe. soll unter 60° liegen. — 2. Kautschukstopfen sind bei der Dest. zu vermeiden. — 3. Das Einengen hat im Vakuum zu erfolgen. — 4. Die Entfernung des überschüssigen Pb gelingt besser durch Natriumphosphat oder H_2S als durch Na_2SO_4 . — 5. Die Extraktion mit Chlf. nimmt man am besten in einem Soxhletapp. vor. Vf. hat für diesen besonderen Zweck einen solchen App., welcher keine Stopfen besitzt und die wss. Lsg. in der Hitze in weniger als 2 Stdn. quantitativ erschöpft, konstruiert. Der App. ist durch eine Figur im Text wiedergegeben.

Zur Best. der in Chlf. I. Gesamtglucoside in Digitalisdialysaten versetzt man

100 g des letzteren, welches 20% A. enthält, mit 60 g absol. A., füllt mit 50%ig. A. auf 190 g auf und gibt ein Gemisch aus 30 g Bleiessig, D. 1,240, und 30 g absol. A. hinzu. Man filtriert den Nd. ab, füllt in 125 g Filtrat = 50 g Dialysat das Pb durch H_2S aus, saugt das PbS ab und wäscht es 2—3 mal mit 50%ig. A. nach. Das Filtrat des PbS-Nd. engt man im Vakuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. auf ca. 50 ccm ein, gibt 2 ccm 10%ig. NH_3 hinzu und erschöpft die Fl. in $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. mit Chlf. Man filtriert die Chloroformlsg. durch ein dreifaches, mit Chlf. angefeuchtetes Filter, verdunstet das Lösungsmittel in einem tarierten Kölbchen, trocknet den Rückstand in einem Luftstrom, nimmt ihn in 3 g Chlf. wieder auf, versetzt die Lsg. mit 7 g Ä. und fällt die Glucoside durch 50 g PAe. unter kräftigem Schütteln aus. Nach einigen Stunden dekantiert man die klare Fl., ersetzt sie durch das gleiche Volumen PAe., schüttelt durch, läßt wiederum absetzen, dekantiert von neuem, trocknet den Rückstand im Wasserbade und wägt. Die so erhaltenen Glucoside bilden ein weißes, amorphes, an den Gefäßwandungen haftendes Pulver; sie bestehen zu ca. 77% aus ψ - und zu ca. 23% aus wahren Digitoxin. Gefunden wurden in 1911er Dialysaten 0,111—0,152% Gesamtglucosid.

Vf. hat zur Kontrolle seiner chemischen Wertbest. physiologische Verss. mit denselben Dialysaten und den aus diesen extrahierten Gesamtglucosiden an Fröschen und Kaninchen angestellt und dabei folgendes gefunden. Bei den Fröschen trat der systolische Herzstillstand zu derselben Zeit ein, wenn das Dialysat oder die aus diesem isolierten chloroformlöslichen Glucoside injiziert wurden, was nicht der Fall war, wenn das nach dem KELLERSchen Verf. abgeschiedene ψ -Digitoxin benutzt wurde. Bei den Kaninchen erwiesen sich die Gesamtglucoside als giftiger wie das KELLERSche Digitoxin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 221—28. 5/3. 1912. [Dezember 1911.] Aigle [Schweiz].)

DÜSTERBEHN.

Georg Grasser, *Säurebestimmung in Gerbbrühen*. Das Verf. von SIMAND-KOHNSTEIN ist, weil gewichtsanalytisch, für Betriebszwecke zu langwierig, und das Verf. von PROCTER — Titration mit Kalkwasser, der Neutralitätspunkt gibt sich durch bleibende Trübung zu erkennen — entspricht nicht allen Anforderungen der Praxis, da die viel verwendeten Fichtenrindenbrühen auch ohne Säuregehalt eine solche Trübung geben. Vf. empfiehlt daher Verwendung eines Indicators, u. zwar der *Rosolsäure*. Da auch Gerbsäuren auf Rosolsäure einwirken, so müssen diese vorher mittels Gelatinelsg. (4 g Gelatine und 25 g NaCl oder 50 g NH_4Cl in 100 g W. gel.) entfernt werden. Zur Vornahme der Titration läßt man 10 ccm starker oder 30 ccm gerbstoffarmer Brühe zu 25 ccm der Gelatinelsg. und 100 ccm W. fließen und erwärmt unter Rühren auf 40—45°. Nach dem schnellen Filtrieren durch Watte wird das Filtrat am besten in einer Porzellanschale mit 1—2 Tropfen der Rosolsäurelsg. versetzt und mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bis zur Dunkelfärbung (orange) titriert. (Collegium 1912. 57—58. 2/3. [10/2.] Graz. Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH SÖHNE.)

RÜHLE.

S. W. Parr, *Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der Kohle*. Mechanische Verluste, verschiedene Art der Zers. beeinflussen, wie bereits SOMMERMEIER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1003; C. 1907. I. 190) an *Braunkohlen* feststellte, die Werte für die erhaltene flüchtige Substanz. Der Vf. bestätigt diese Fehlerquellen für eine Reihe von *Steinkohlen* aus Illinois. Vf. schlägt zur Vermeidung des oxydierenden Einflusses des in der Kohle absorbierten O vor, die pulverisierte, durch ein 80-Maschensieb gehende Kohle im bedeckten Tiegel nach dem Anfeuchten mit Petroleum (10—15 Tropfen) zu glühen. Die mittleren Verluste werden durch diese Änderung von 0,33% auf 0,13% herabgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 900—2. Dez. [6/10.] 1911. Urbana. Univ. of Illinois.) STEINHORST.

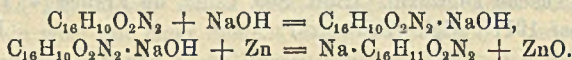
Technische Chemie.

V. Hölbling, *Anorganisch-chemische Großindustrie*. Übersicht über die Neuerungen im Jahre 1910. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 308—12. 15/12. 1912.) BLOCH.

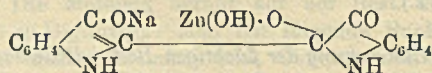
A. Vivien, *Die industrielle Verwertung des Rohrzuckers*. Vf. bespricht auf das eingehendste die verschiedenen Arten der industriellen Verwertung des Rohrzuckers, abgesehen von seiner Verwendung als Nahrungsmittel, bzgl. die verschiedenen Verwertungsmöglichkeiten, die sich bei dem zurzeit geringen Preise des Rohrzuckers und in Anbetracht der Reinheit, in der er geliefert werden kann, bieten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 421—52. Januar. 497—524. Februar.) RÜHLE.

L. Naudet, *Die Verluste bei der Diffusion und die totalen Verluste*. Vf. bespricht die Verff. zur Schätzung dieser Verluste und von ihm erprobte Maßnahmen zu deren Verminderung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 525 bis 531. Februar.) RÜHLE.

A. Binz und K. Schädel, *Theorie der Indigoküpe*. 22. Mitteilung. (21. Mitt. s. BINZ, MANDOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1225; C. 1911. II. 108.) I. Die Reduktion des Indigos. Die *Verküpfung des Indigos* beruht nicht auf Hydrogenisation des Indigblaus zum Indigweiß, sondern auf Desoxydation des Natron- oder Kalkindigos und verläuft in 2 Phasen:



An Stelle des Zinks können die anderen bekannten Reduktionsmittel treten, an Stelle von 1 Mol. NaOH deren 2 oder 1 Mol. Ca(OH)₂. — Der Beweis für diese Theorie der Küpe (vgl. die früheren Mitteilungen) ist insofern nicht lückenlos, als die Addition von Alkali oder Erdalkali bei der geringen Konz. in der Küpe nur bei den Tetrahalogenindigotinen, nicht aber beim Indigo nachgewiesen werden konnte. Wenn nun wirklich in der Küpe die Addition von Alkali der Reduktion vorausgeht, so muß die Vorwegnahme der 1. Reaktionsphase eine Beschleunigung des Gesamtvorganges verursachen, d. h. fertig gebildeter Natronindigo muß sich rascher verküpfen lassen als ein Gemisch von Indigo und NaOH. Versuche mit Zinkstaub, Eisenpulver und dem langsamer wirkenden Mg bestätigten diese Voraussicht. — Es wurde weiter versucht, die Bildung des grünen, in der Zinkstaub- u. auch in der Ferrosulfatküpe auftretenden Schlammes, in welchem Indigo wahrscheinlich chemisch in unverküpbarer Form gebunden ist, aus einer Umsetzung des Alkaliadditionsprod. mit Zn(OH)₂ zu der Verb.



zu erklären. Verss. zur Darst. eines derartigen Kondensationsprod. durch längeres Verrühren von Natronindigo mit Metallhydroxyden ergaben indes keine eindeutigen Resultate. — Die Verküpfung von Indigo mit Zinkstaub und NaOH wird schon durch kleine Mengen Formaldehyd stark verzögert.

Experimentelles. Zur Darst. der grünen *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{NaOH}$ erwärmt man 10 g *Indigo* mit einer Lsg. von 3,3 g Na in 80 ccm A. 10 Minuten auf dem Wasserbad und schüttelt noch $\frac{1}{2}$ Stde. — Halogenindigotine addieren noch leichter Alkali, wie aus der rascheren Farbveränderung zu schließen ist. Von diesen Verbb.

zerfallen aber die aus *Mono-* u. *Dibromindigo* durch das Waschen mit A. wider Erwarten leichter als Natronindigo; dagegen zeigen die Tetrahalogenindigotine die theoretisch zu erwartende größere Haftenergie gegenüber Alkali; beim Oxydieren der entsprechenden Küpenlsgg. scheiden sich die Alkaliverbb. aus, nicht die freien Indigotine. — Die Messung der Verküpfungsgeschwindigkeit von Natronindigo, bezw. Natriumalkoholatindigo im Vergleich mit der von Indigo erforderte bei Anwendung von Zinkstaub eine besondere Versuchsanordnung, bei welcher die Einw. des Reduktionsmittels gegenüber dem technischen Verf. verlangsamt und zeitig abgebrochen wird, da sich sonst die Unterschiede verwischen. *Cetaris paribus* wurde aus Indigo der für eine sehr schwache Küpe charakteristische dunkelblaue Schlamm erhalten, aus Natronindigo der für eine starke Küpe charakteristische hellgrüne Schlamm, unter $2\frac{1}{2}$ - bezw. 7,3-mal rascherer Verküpfung. — Der Einwand, die Verküpfung verlaufe nach Addition von Alkali an den Indigo deshalb rascher, weil durch Zugabe von W. oder Kalkmilch Hydrolyse des Natronindigos und dadurch feine Verteilung des Farbstoffs stattfindet, läßt sich dadurch ausschalten, daß man die hydrolysierenden Fil. wegläßt und NaOH von einer Stärke anwendet, bei der keine Hydrolyse eintritt. Dabei muß man das Zn durch Mg- und Eisenpulver ersetzen, weil sonst die Einw. zu heftig wird. Der Unterschied zwischen den Parallelverss. ist dann noch deutlicher.

II. Die Fixation des Indigos auf der Faser. Die Fixation des Indigos erfolgt in 2 Phasen: Aufnahme des Indigweiß aus sehr schwach alkal. Lsg. durch die Faser, dann Oxydation in derselben. Analogie der 1. Phase mit der Aufnahme substantiver Baumwollfarben (vgl. PUMMERER, BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1651; C. 1911. II. 208) besteht nur zum Teil, da Beförderung des Färbeprozesses durch Neutralsalze in der Indigoküpe nur bei Ggw. einer abnorm hohen, für das Küpen hinderlichen Alkalimenge stattfindet, und andererseits die These „Farbstoffcharakter eine Funktion des Kolloidzustandes“ (BILTZ, v. VEGESACK, Ztschr. f. physik. Ch. 68. 371; C. 1909. II. 1518) beim Indigo zum mindesten zweifelhaft ist, mit kolloider Indigo gar nicht färbt. Beim Vergleich des färberischen Verhaltens von kolloidem Indigblau (dargestellt durch Zusatz von Lysalbin- u. Protalbinsäure zur Küpe, Oxydation mit H_2O_2 u. Eindampfen) mit dem von Indigweiß unter denselben Bedingungen und bei Ggw. der gleichen Eiweißkörper blieb die mit kolloidalem Indigo behandelte Faser fast rein weiß, die mit der Küpe behandelte färbte sich intensiv blau. Die Aufnahme von Küpenlsg. dürfte also nicht auf B. eines Kolloidkomplexes mit der Faser beruhen. — Kolloidale Lsgg. von Indigweiß konnten nicht erhalten werden.

Die Leichtigkeit der Additionsrk. des Indigweiß mit Benzaldehyd deutet auf die Möglichkeit einer additionellen, auf chemischer Rk. beruhenden Aufnahme des Indigweiß durch pflanzliche oder tierische Fasern. Anscheinend ist es ein generelles Merkmal der Küpenfarbstoffe, nicht nur ihre Löslichkeit, sondern auch ihre Verwandtschaft zur Faser erst durch die Umwandlung in die Leukostufe zu erhalten. — Die Annahme, daß während des Luftganges der geküpten Ware eine rein mechanische Ablagerung des Farbstoffs stattfindet, ist nicht mehr haltbar, da Indigo auf der Faser anders als in Substanz reagiert. Es ist sehr wohl denkbar, daß eine in der Küpe entstandene chemische Bindung zwischen Indigweiß und der Faser bei der Oxydation erhalten bleibt. — Indigo geht in der Küpe und beim Luftgang außerhalb der Küpe eine innige Bindung mit Textilstoffen ein. Wollfärbungen müssen warm hergestellt werden, vermutlich weil zum Eintreten der Bindung eine stärkere Hydrolyse des Indigweißnatriums erforderlich ist als bei Baumwolle. Die mit Wolle entstehende Verb. ist die beständigere; aus diesem Grunde ist Indigo auf Wolle echter als auf Baumwolle. Der verschiedene Ausfall technischer Ausfärbungen in bezug auf Reibechtheit rührt daher, daß je nach den Umständen nur

ein Teil des Farbstoffes fest gebunden wird; ein anderer bleibt mechanisch eingelagert u. verursacht Reibunechtheit. Dies läßt sich auch mikroskopisch verfolgen; die Faser erscheint mitunter selbst bei starker Vergrößerung homogen durchgefärbt, in anderen Fällen zeigen sich homogen durchgefärbte Teile neben Indigokörnchen. Färbungen letzterer Art sind übersättigt, ein Zustand, der sich nur bei unzureichender Küpenführung einstellt. Der Zustand des Indigos in den Faserstoffen läßt sich mit dem des Kohlenstoffes im Roheisen vergleichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 586—98. 9/3. [2/2.]) HÖHN.

Francis J. G. Beltzer, *Bericht über die Verwendung des Natriumperborats in der Bleicherei*. Vf. bespricht zusammenfassend die hauptsächlichsten Verf. der Anwendung von Na-Perborat zum Bleichen verschiedener Textilfasern und von Rohstoffen. Vf. unterscheidet 1. Bleichen von Pflanzenstoffen (Fasern: Baumwolle, Lein, Hanf, Ramie usw.; holzige Stoffe: Jute, Holzfasern- und Späne usw., Stroh; Haltbarmachen grüner Pflanzen: Farnkraut usw.). — 2. Bleichen tierischer Stoffe (Fasern: Wolle, Seide usw.; ferner Haare, Felle, Pelzwaren usw.). — 3. Bleichen künstlicher Stoffe: Kunstseide. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 41 bis 50. 11/2. 66—70. 25/2.) RÜHLE.

Georg Zerr, *Über das Verhalten der Körperfarben während des Trocknens*. Die Veränderlichkeit der Körperfarben beim Trocknen nach der Fällung etc. erstreckt sich nicht nur auf die empfindlichen Farblacke u. die chemischen Mineralfarben, sondern auch auf die im allgemeinen als sehr beständig geltenden Erdfarben; jede dieser Farbengruppen erfordert ihr besonderes, ihrem Verhalten angepaßtes Trockensystem. Die Trocknung in freier Luft ist der künstlichen in allen Fällen überlegen. — Von den Bleifarben sind besonders die neutralen, also hellen *Bleichromate* gegen Temp., welche nur wenig über den bei ihrer Fällung üblichen liegen, so sehr empfindlich, daß es nur selten gelingt, zwei unter denselben Bedingungen erzeugte Ndd. nach dem Trocknen in genau der gleichen Nuance etc. zu erhalten. Die Ursache dieser leichten Veränderlichkeit liegt in der Neigung der neutralen Bleichromate, unter dem Einfluß von Wärme und Feuchtigkeit in basische Verb. überzugehen, denen infolge ihrer größeren kristallinischen Beschaffenheit auch eine dunklere Färbung eigen ist. Partielle Nachrötung wird durch Kondensation von Feuchtigkeit an der Oberfläche fast trockener Stücke oder durch ungenügendes Auswaschen der Ndd. hervorgerufen. — Noch empfindlicher sind die Chromgrüne (Mischungen von Bleichromat und Berlinerblau). Die Wrkg. der im Berlinerblau etwa noch enthaltenen SS. tritt erst gegen Ende des Trockenprozesses zutage, vermutlich, weil erst durch das Verdunsten des W. eine zur Zers. des Bleichromats genügende Konzentration erreicht wird.

Eisenfarben. Berlinerblau erleidet beim Trocknen nur selten nachteilige Veränderungen chemischer Art, die dann immer auf ungenügendes Auswaschen zurückzuführen sind. Erfolgte die Oxydation durch H_2SO_4 u. HNO_3 , so wird die Farbe bei ungenügendem Auswaschen nach dem Trocknen graustichiger. — Eisenoxydulhydrat, das sich beim Trocknen erst oxydieren soll, erfordert besondere Aufmerksamkeit. Von natürlichem Eisenoxydulhydrat werden besonders zahlreiche Ockerarten stumpfer und rötlich oder braun. — Kupferfarben. Feuchtes Bremerblau ist in einem gewissen Stadium des Trockenprozesses gegen unangebrachte Wärme noch empfindlicher als helles Bleichromat, besonders bei zu hohem Gehalt an NaOH. Wird es beim Trocknen grünlich, so ist dies entweder auf starken Eisengehalt des $CuSO_4$, bzw. des W., oder auch auf mangelhafte Entfernung der Feuchtigkeit aus den Trockenräumen zurückzuführen. — Schweinfurtergrün ist während des Austrocknens wenig empfindlich gegen Temperatur-

wechsels. — Zinkfarben. Zinkgelb, eine Verb. von Zinkchromat mit Kaliumchromat, ist weniger gegen wechselnde Temp. als gegen anhaltende Feuchtigkeit in den Trockenräumen empfindlich. — Teerfarblacke. Bei diesen liegen die Gründe für Veränderungen häufig in einer Wechselwrg. zwischen Substrat und Farbstoff während der Trocknung. Viele Kalkgrüne und ähnliche auf weißen oder grauen Ton basierte grüne Farblacke werden beim Erwärmen stumpfer; am empfindlichsten sind die rein weißen u. von diesen wieder die mageren Tonerden, deren Lacke mit Malachit- oder Brillantgrün unter Umständen schon bei 30—40° schmutzig olivgrün werden. Malachitgrün ist im allgemeinen weniger empfindlich als Brillantgrün, dieses wieder weniger als Mischungen von Brillantgrün mit Auramin, obwohl Auramin allein unter den gleichen Bedingungen beständig ist. Die hier in Frage kommenden Tonerden besitzen anscheinend neben ausgesprochen saurem Charakter starke Hygroskopizität u. verlieren beim Trocknen je nach ihrer Plastizität rascher oder langsamer ihre hygroskopische Feuchtigkeit; dadurch wird der Säurecharakter so verschärft, daß die gleichen Mischfärbungen wie durch Behandeln mit Mineralsäuren auftreten können. (Farbenzeitung 17. 132—33. 21/10. 179—80. 28/10. 334—35. 4/11. 292—94. 11/11. 1911.) HÖHN.

L. H. Baekeland, *Neuere Entwicklungen des Bakelites*. (Vgl. DRP. 237790; C. 1911. II. 1398.) In der Einleitung berichtet der Vf. über die früheren Arbeiten über die Einw. von Aldehyd auf Phenole unter besonderer Berücksichtigung der eigenen Arbeiten. Das Darstellungsverf. ist ausführlich beschrieben, und sind die Eigenschaften zusammengefaßt. Bakelit, ausgezeichnet durch eine leichte Art des Verarbeitens, verkohlt nur bei äußerst hohen Temp., ist unschmelzbar und besitzt eine große Härte; gegen chemische u. physikalische Einww. ist der Körper äußerst beständig. Der Bakelit kann mit Faserstoffen oder ähnlichem Material vermischt zur Verwendung gelangen, wodurch im Gegensatz zu Kautschuk und Celluloid seine Härte noch zunimmt; dieser Vorgang wird durch einen schmelzbaren Teil „A“ hervorgerufen, der die Faserstoffe durchdringt und nicht, wie es beim Kautschuk oder Celluloid der Fall, sich nur an der Oberfläche absetzt. Die mit Faserstoff versetzte Form eignet sich besonders gut zur Herst. von Knöpfen, Messerschalen, Phonographenwalzen, gepreßten Platten, Isolatoren etc. Die genannten Gegenstände werden durch Mischen des Bakelits mit dem gewünschten Faserstoff z. B. Asbestfasern, und nachhaltiges heißes Pressen hergestellt. Gemische von Asbest und Bakelit (3 : 1) ergaben bei der Spannungsprobe in der RIEHLÉSchen Prüfmaschine einen Druck von 4490 Pfd. auf 1 Quadratzoll. Die hohe spezifische Leitfähigkeit des Bakelits und seiner Präparate sind durch eine Tabelle illustriert, die die von den *Electrical Testing Laboratories of New York* aus Verss. erhaltenen Zahlen enthält. Für elektrostatische Maschinen findet mit Bakelit imprägniertes Papier gute Verwendung, das große Widerstandsfähigkeit gegen Ozon zeigt. Mit Bakelit imprägnierte Pole erhitzen sich weniger. Auch als Leimersatz hat Bakelit Verwendung gefunden. Pinsel, deren Haare mit Bakelit befestigt sind, sind äußerst haltbar gegen Farbenlösungsmittel, h. W., Seife etc.

Auch im Laboratorium hat das Präparat mit Erfolg Verwendung gefunden. Eine verd. alkoh. Lsg. „A“ überzieht alle in die Lsg. getauchten Gegenstände mit einer festen u. harten Schicht, wenn man den Gegenstand gleich nach der Herausnahme aus der Lsg. bei 120° trocknet. Die Erhärtungszeit schwankt zwischen 1 Min. und einer halben Stunde, je nach der Temp. Sprünge in Glasapparaten lassen sich mit Bakelit verdichten. Eine Mischung der Lsg. „A“ mit Asbestfasern, Kalk, Silicaten, Ton oder Baryt, ergibt einen guten Kitt, der vor dem Dampfstrahlgebläse leicht erhärtet. Gußeisenrohre lassen sich mit diesem Kitt leicht vor dem Angriff durch chemische Prodd. aller Art schützen. Digestorien, die mit

säurefesten Ziegeln ausgelegt sind, werden vorteilhaft mit Bakelitzement eingemauert. Canadischer Asbest ist als Füllmaterial nicht brauchbar, wohl aber Green Cape Asbest. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 932—38. Dezember 1911.)

STEINHORST.

E. Pinoy, *Über die Konservierung des Holzes*. Wie Vf. gefunden hat, ist ein mit einer Lsg. von 2 g $K_2Cr_2O_7$ und 1 g NaF pro 100 cem W. imprägniertes Stück Holz nach dem Trocknen und Belichten für Schimmelpilze etc. völlig unangreifbar geworden. Wird dieses Holz dann noch mit einer Lsg. von 5% Gelatine, 2% $K_2Cr_2O_7$ und 0,5% NaF überzogen, getrocknet und dem Licht ausgesetzt, so erhält es gleichzeitig einen sehr festen, glänzenden Lack und eine dunkel mahagonibraune Farbe. In gewissen Fällen empfiehlt es sich, um ein Verstreuen des Pilzes zu verhüten, die Holzgegenstände zuvor an Ort und Stelle mit einer 1%ig. Lsg. von $HgCl_2$ in denaturiertem, absol. A. + Xylol zu desinfizieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 610—11. [26/2.*])

DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8n. Nr. 245308 vom 9/8. 1910. [1/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von dem Chromgelb, bezw. Chromorange ähnlichen, plastischen, lichtechten Gelb-, bezw. Orangeätzen mittels Formaldehydhydrosulfits, bezw. -sulfoxylats auf Indigofärbungen, bezw. ätzbaren Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man zu vollen und lebhaften, dem plastischen Chromgelb, bezw. Chromorange ähnlichen Ätzen gelangt, die auch gut seif- und lichtecht sind, wenn man die Hydrosulfit-ätze mit Schwefelcadmium kombiniert. Man kann entweder das fertig gefällte Schwefelcadmium mit Albumin als Lack fixieren, oder man setzt der Hydrosulfit-ätze ein lösl. Cadmiumsalz zu, ätzt den Indigo durch Dämpfen weg und passiert nachträglich durch ein Schwefelnatriumbad zur Fällung des Schwefelcadmiums in der Faser. Je nach der Art der Fällung erhält man bekanntlich grünlichgelbes bis orangefarbiges Cadmiumsulfid, so daß man die verschiedenen im Indigoätzartikel gewünschten Variationen erzeugen kann. Durch Nuancierung mit hydrosulfitbeständigen blauen Farbstoffen kann man die verschiedenen Grün- u. Olivenuancen herstellen. Anstatt Indigo lassen sich auch alle übrigen ätzbaren Küpenfarbstoffe, wie Helindonrot 3B, Helindongrau 2B usw., verwenden.

Kl. 12o. Nr. 245267 vom 25/4. 1911. [1/4. 1912].

Arthur Liebrecht, Frankfurt a/M., und Georg Rosenfeld, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von α -Glucuheptonsäure*, darin bestehend, daß man das Anlagerungsprod. von Blausäure an Traubenzucker mit Baryhydrat kocht und den von der Fl. abgetrennten Nd. mit Schwefelsäure zerlegt. Das zuletzt im Vakuum eingedampfte und eventuell mit etwas Blutkohle behandelte Prod. ist leicht zur Krystallisation zu bringen, und man gewinnt die reine α -Glucuheptonsäure in guter Ausbeute.

Kl. 16. Nr. 245354 vom 13/12. 1910. [4/4. 1912].

Gustav Lüttgen, Halensee b. Berlin, *Vorrichtung zum ununterbrochenen Aufschluß von Superphosphat*, gekennzeichnet durch eine ringförmige rotierende Kammer mit oberer Füllungsöffnung, bezw. Schlitz und beliebiger Entleerungsöffnung, deren Unlaufzeit sich dem Aufschluß und der Erstarrung anpaßt.

Kl. 22a. Nr. 245230 vom 21/2. 1911. [1/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238596 vom 28/6. 1910; früheres Zus.-Pat. 241325; C. 1912. I. 101.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., Verfahren zur Herstellung roter bis brauner nachchromierbarer Azofarbstoffe. Man gelangt auch zu wichtigen Farbstoffen, wenn man die m-Aminophenolsulfosäuren III und IV durch ihre in der Aminogruppe substituierten Derivate, z. B. Alkyl- oder Arylderivate, ersetzt und diese mit sulfurierten oder unsulfurierten o-Aminophenolen, deren Substitutionsprodd. oder Homologen, bezw. Aminosalicylsäure, $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{CO}_2\text{H} = 1 : 2 : 3$, und deren Homologen und Substitutionsprodd. kombiniert. Die durch Einw. von Anilin auf m-Aminophenolsulfosäure IV dargestellte Phenylm-aminophenolsulfosäure IV. ist identisch mit der m-Oxydiphenylaminsulfosäure des Pat. 76415 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. R. 931).

Kl. 22a. Nr. 245280 vom 24/12. 1910. [1/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung für das Einbadchromverfahren besonders geeigneter blauer Wollfarbstoffe. Es wurde gefunden, daß sich die Farbstoffe aus diazotiertem p-Chlor-o-aminophenol gekuppelt mit 1,8-Dioxy-naphthalinmonoäthyl- oder -methyläther-4- oder -5-sulfosäure besonders gut nach dem Einbadchromverf. färben lassen, u. zwar werden dadurch schöne blaue Färbungen oder Töne erhalten, die sich durch gutes Egalisierungsvermögen neben guter Walk- und Tragechtheit auszeichnen.

Kl. 40a. Nr. 245197 vom 18/10. 1910. [28/3. 1912].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 27/10. 1909 ist anerkannt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem Metallguß, besonders Kupferguß, durch Zusatz einer Borverbindung. Es wird eine sauerstoffarme Borverb., z. B. Borsuboxyd, dem Gußmaterial zugesetzt, die entweder schon vorher oder im Bade selbst aus sauerstoffreichen Borverb., z. B. Borsäureanhydrid, und Reduktionsmitteln, z. B. Magnesium, gewonnen wird.

Kl. 40a. Nr. 245198 vom 23/3. 1911. [28/3. 1912].

Wilhelm Borchers, Aachen, und Harald Pedersen, Trondhjem, Norwegen, Verfahren zur Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze oder Hüttenprodukte durch eine Vereinigung von Schmelz-, Röst-, Laugerei- und Fällungsarbeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man einen kupfer- und nickelarmen, eisen- und schwefelreichen Rohstein erschmilzt, diesen bei einer in der Nähe von 600° liegenden Temp. oxydierend röstet zwecks Sulfatisierung von Kupfer und Nickel, die Sulfate beider Metalle durch saure Wässer auslaugt, die Laugereirückstände beim Verschmelzen der Erze wieder zuschlägt, die Lsg. der Sulfate mit Erdalkali- oder besser mit Alkalisulfiden nacheinander getrennt fällt, die filtrierten und getrockneten Sulfide, ein jedes für sich, mit Kalkstein und Kohle auf Kupfer, bezw. Nickel und eine aus Schwefelcalcium bestehende Schlacke verschmilzt und letztere entweder direkt als Fällungsmittel für die eben erwähnten Kupfer-Nickelsulfatlsgg. verwendet oder das hierzu als Fällungsmittel besser geeignete Schwefelnatrium durch Umsetzung dieser Schwefelcalciumschlacke mit Natriumverb., beispielsweise Natriumsulfat, herstellt.

Kl. 43b. Nr. 245156 vom 12/4. 1911. [26/3. 1912].

Franz Jordan, Berlin, Verfahren zum Vervollständigen von Aluminiumüberzügen auf Eisenblechen, die nach der Tauchmethode analog dem Feuerverzinnen des Eisens bewirkt worden sind. Die in Aluminium getauchten Bleche werden nach Entfernung

des Oxyds an den von Aluminium freigebliebenen Stellen, was durch Scheuern, Bürsten, Behandeln mit Sandstrahlgebläsen usw. geschehen kann, derart einem Walzprozeß unterworfen, daß sich die festhaftende Ver-aluminierung über die freien Eisenstellen schiebt und dieselben luftdicht bedeckt. Der Walzprozeß kann bei kleinen derartigen Eisenstellen im kalten, bei größeren im bis auf 400° erhitzten Zustande, wo das Aluminium einerseits schon weich und schmieglig wird, andererseits das Eisen noch nicht oxydiert, geschehen. Die mit einem gleichmäßig gewalzten, dichten Aluminiumüberzug versehenen Bleche werden auf die Schweiß-temp. des Aluminiums, etwa 650°, erhitzt und in diesem Zustande unter scharfem Walzdruck gewalzt.

Kl. 57b. Nr. 245070 vom 18/3. 1910. [25/3. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Blautönung von photographischen Silberbildern*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bilder zunächst in der üblichen Weise in einem sauren Bade aus rotem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz blau tont und alsdann in ein Bad bringt, das ein Thio-sulfat und rotes Blutlaugensalz enthält. In dem thiosulfathaltigen Bade verliert das Bild vollständig den grünschwarzen Stich und nimmt einen Ton an, der dem Delfter Blau außerordentlich ähnlich ist.

Kl. 74b. Nr. 245163 vom 27/4. 1911. [28/3. 1912].

Christian Schießmann u. Otto Thiel, Neunkirchen, Bez. Trier, *Vorrichtung zur Bestimmung und steten Kontrolle des schädlichen Gasgehaltes der Grubenluft eines Abbaufeldes durch Verbrennen der Gase über einer Flamme*. Es wird ein Teilstrom der ausziehenden Wetter einer Grube einer einzigen, durch entsprechende Anordnung sich selbst regulierenden und mit konstanter Temp. brennenden Weingeistvergasungsflamme zugeführt, die vermöge ihrer dadurch erreichten großen Empfindlichkeit den geringsten Prozentgehalt an Grubengas selbsttätig anzeigt.

Kl. 78e. Nr. 245087 vom 23/9. 1910. [25/3. 1912].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Detonierung von Sprengstoffen*. Die Initialwrkg. von Detonationszündschnüren wird erheblich verstärkt, wenn die Zünd-schnur von beiden Enden aus zur Detonation gebracht wird, derart, daß die zwei einander entgegenkommenden Detonationswellen sich an der Oberfläche oder im Inneren der zu detonierenden Sprengstoffmasse begegnen.

Kl. 80b. Nr. 245164 vom 14/12. 1910. [26/3. 1912].

Fritz Schulz jun., Akt.-Ges., Leipzig, u. Hermann Gruber, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Enteisenerung von Ton, Kaolin u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß das mit W. angerührte und mit geringen Mengen von Mineralsäure versetzte Roh-material bei gewöhnlicher Temp. einen Zusatz von ebenfalls nur geringen Mengen hydroschwefliger S. oder deren Salze erhält.

Kl. 80b. Nr. 245165 vom 19/4. 1910. [28/3. 1912].

Rudolf Eberhard, München, *Verfahren zur Verhinderung des Ausblühens von mit Sorelzement gebundenen Massen*. Das Verf. besteht darin, daß man die zu be-arbeitenden Massen mit einer Lsg. von Bleichromat in alkoh. Kalilauge oder in Kalilauge mit Alkoholzusatz behandelt.