

Apparate.

R. F. Bacon und P. B. Dunbar, *Zwei neue chemische Apparate*. Vf. haben einen App. (Fig. 39) zur kontinuierlichen *Extraktion von Flüssigkeiten* mit Lösungsmitteln, die leichter als W. sind, konstruiert. Die genaue Einrichtung ist aus der beigegebenen Abbildung ersichtlich. Ein zweiter App. (Fig. 40) dient zum *Messen* quantitativer Rkk. mittels der dabei entstehenden *Gase*. Der App., der zur *Bestimmung der Citronensäure* nach SPICA (Chem.-Ztg. 34. 1141; C. 1910. II. 1724) Verwendung finden kann, wird folgendermaßen benutzt. In den Reaktionsraum *B* gibt man 0,2 g Citronensäure und füllt NaOH bis zum Nullpunkt *G* durch *A* ein. Nach dem genauen Einstellen, was durch *E* erreicht wird, füllt man durch *A* 10 cem H_2SO_4 (konz.) ein. Durch Erhitzen auf 100° wird die Rk. beendet. Nach dem Beendigen der Gasentw. läßt man einige Zeit zur Absorption der außer CO gebildeten Gase stehen; die im Eudiometer minus 10 abgelesene Menge an CO entspricht der zur Best. gelangten Menge Citronensäure. Der App. kann auch gut zur Best. von Aminosäuren nach VAN SLYKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3170; C. 1911. I. 263) benutzt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 930—32. Dezember [26/9.] 1911. Washington, D. C. Bur. of Chem.) STEINHORST.

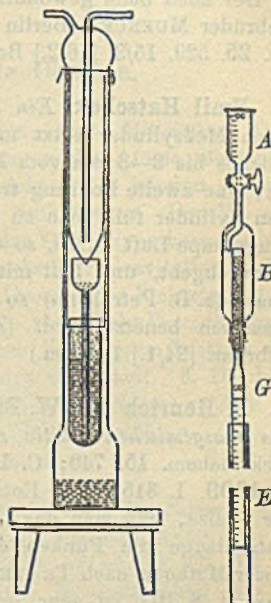


Fig. 39.

Fig. 40.

D. S. Pratt, *Ein neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat*. Vf. hat die THIELESche Konstruktion verwendet. Die Heizung erfolgt nicht mittels der Bunsenflamme, sondern mit Elektrizität. Der untere halbe Seitenarm wird mit feinem Mangan- oder Nickelchromdraht als Widerstand umwickelt u. der ganze Arm mit Asbest bekleidet. Ein sehr gleichmäßiges Steigen der Temp. wird auf diese Weise erzielt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 47. Januar 1912. [26/10. 1911.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

T. O. Smith, *Eine automatische Bürette*. Mittels einer Rohrverbindung steht die die Reaktionsflüssigkeit enthaltende Glasflasche mit dem unteren Ende einer Dreiwegstopfhahnbürette in Verbindung. In die gefüllte Bürette ist von oben ein fein ausgezogenes Capillarrohr bis zum Nullpunkt eingeführt. Durch Senken oder Heben des Capillarrohres ist die Menge regulierbar, und die Bürette liefert jede gewünschte genau gemessene Menge Fl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 47. Januar 1912. [15/11. 1911.] Durham. New Hampshire Agric. Expt. Stat.) STEINHORST.

Raymond C. Benner, *Ein elektrischer Laboratoriumsofen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1402; C. 1911. II. 817.) Vf. beschreibt zwei elektrisch heizbare *Laboratoriumsöfen* für Temp. von 1000—1100°. „Nichrome“-Widerstandsdraht dient zum Umwickeln des Heizkörpers. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 43—46. Januar 1912. [16/8. 1911.] Tucson. Univ. of Arizona.) STEINHORST.

F. Dickhäuser, *Verbesserte Abzugsvorrichtung für den Vakuumexsiccator nach Haussmann*. Der neue Aufsatz ist unten ausgezogen und zu einer Kugel ausgeblasen, an der sich vier nach oben gerichtete Spitzen mit feinen Öffnungen befinden. Die Glaskugel hat den Zweck, herabfließendes Kondenswasser aufzunehmen und so für die zu erhaltende Substanz unschädlich zu machen, während der durch die vier Öffnungen eintretende und dadurch schon geteilte Luftstrom, gegen den Deckel des Exsiccators stoßend, so geschwächt wird, daß nie eine Verstäubung eintritt. — Der auch beim gewöhnlichen Exsiccator gut verwendbare App., DRGM., ist von Gebrüder MUENCKE, Berlin NW 6, Schumannstr. 2, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 529. 15/3. [16/2.] Berlin.) BLOCH.

Emil Hatschek, *Ein einfacher Apparat zur Herstellung von Emulsionen*. In einen Meßzylinder setzt man mittels Gummistopfen ein 3—4 mm weites Rohr, welches bis 2—3 mm vom Boden hinabreicht und oben in einen Trichter ausläuft, ein; eine zweite Bohrung trägt ein kurzes, oben mit 2—3 Kugeln versehenes Rohr. Den Zylinder füllt man zu $\frac{1}{3}$ mit Fl. (z. B. Seifen- oder Saponinlag.) saugt mittels Saugpumpe Luft durch, so daß diese gerade eben nicht mehr in einzelnen Blasen hindurchgeht, und läßt mit Hilfe einer sehr fein ausgezogenen Pipette die zweite Phase (z. B. Petroleum) so durch das lange Rohr laufen, daß nur die Wandung desselben benetzt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 79—80. Februar. [24/1.] London.) GROSCHUFF.

F. Henrich und W. Eichhorn, *Über eine Apparatur, durch die man Stickstoff aus Gasgemischen relativ rasch durch Funken entfernen kann*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 15. 749; C. 1909. II. 1954 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4196; C. 1909. I. 315.) Die Entfernung des *Stickstoffs* aus Gasgemischen geschieht in der Weise, daß man das Gas mit Sauerstoff mischt und durch das Gemisch über Natronlauge die Funken eines Induktionsapp. schlagen läßt. Die Ausführung dieser Methode nach TRAVERS (vgl. TRAVERS: „Experimentelle Untersuchungen von Gasen“, S. 105) ist sehr zeitraubend, vor allem deshalb, weil das Glasrohr bald heiß wird, und das Funken dann unterbrochen werden muß. Die Vff. beseitigen diese Mängel, indem sie in dem Rohr, in dem gefunkt wird, die Natronlauge von oben nach unten fließen lassen, so daß sie die Funkenstrecke teilweise mantelförmig umgibt; ferner wird mittels eines Wasserstrahlgebläses ein kontinuierlicher Luftstrom auf die Stelle des Gefäßes geleitet, an der die Funken überspringen, so daß eine Unterbrechung des Funkens nicht nötig wird. Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Original einzusehen. Die Genauigkeit der Methode wurde durch eine Best. des Edelgasgehaltes der Luft kontrolliert. — Die Ermittlung des *Edelgasgehaltes von Gasen*, die durch Erhitzen von Taunusgesteinen mit Kaliumbisulfat erhalten wurden, führte zu folgenden Werten: 75 g violetter *Schiefer* lieferten 52 ccm Stickstoff und Edelgas, darin 1,5 ccm des letzteren; 75 g grüner *Schiefer* gaben 24 ccm Gas, die 1,6 ccm Edelgas enthielten; 75 g *Taunusquarzit* lieferten 15 ccm Gas, darin 1,6 ccm Edelgas; aus 90 g *Basalt* von Naurod wurden 16,4 ccm Gas mit einem Edelgasgehalt von 1,7 ccm erhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 468—70. 8/3. [22/1.]) BUGGE.

A. Fischer und B. Fresenius, *Einfaches Stativ zur Elektrolyse mit Netzelektroden ohne Flüssigkeitsbewegung*. Das Stativ wird für die sogen. langsame Analyse und präparative Elektrochemie empfohlen. An dem Glasständer des Stativs ist ein gabelförmiger Elektrodenhalter angebracht. Das eine der beiden durch Hartgummi voneinander isolierten Enden liegt in der Verlängerung des Armes und ist gegen Erdschluß durch den Glasständer isoliert. Das zweite Ende ist seitlich gegen das erste verschoben u., durch Hartgummi isoliert, an ersteres angeschraubt. Die Klemmen für die Elektroden sind so konstruiert, daß deren Zuleitungsdrähte sowohl von unten wie von der Seite in das Klemmenfutter eingeführt werden können. Die Polklemme des geradlinigen Teiles ist in der Nähe der Stellschraube des Armes angebracht, während sich die Polklemme des seitlichen Endes in der Nähe der Elektrodenklemme befindet. Zum Befestigen eines Thermometers ist an dem geradlinigen Ende ein kleiner Ring seitlich angebracht. Das Stativ wird von der Firma Gebr. RAACKE in Aachen hergestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 294—96. 17/2. 1912. [Okt. 1911.] Wiesbaden.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustav Mie, *Grundlagen einer Theorie der Materie. Erste Mitteilung*. Durch die neueren Forschungen ist festgestellt, daß im Inneren der Atome die Gesetze der Mechanik und die MAXWELLSchen Gleichungen nicht gelten können. Deshalb ist es an der Zeit, eine neue Theorie der Materie aufzustellen. Der Vf. sucht diese Aufgabe zu lösen, und zwar auf Grund folgender Grundhypothesen, die zunächst die Unteilbarkeit des Elektrons mit der Tatsache der Gravitation und der Existenz der Materie verknüpfen sollen: 1. Auch im Inneren der Elektronen treten elektrische und magnetische Felder auf; die Elektronen sind nicht Fremdkörper im Äther, sondern nur Stellen, an denen der Äther einen besonderen Zustand angenommen hat. 2. Das Relativitätsgesetz hat allgemeine Gültigkeit. 3. Die bisher bekannten Zustände des Äthers (elektrischer und magnetischer Natur) reichen vollständig aus, um alle Erscheinungen der materiellen Welt zu erklären. (Ann. der Physik [4] 37. 511—34. 8/3. [9/1.] Greifswald. Physikal. Inst.) SACKUR.

A. Smits, *Die Anpassung der neuen Allotropietheorie auf das Schwefelsystem*. (Chemisch Weekblad 7. 79. 155; C. 1910. I. 711. 1402; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 808; Ztschr. f. physik. Ch. 76. 421; C. 1910. I. 2047; 1911. I. 1622; SMITS und DE LEEUW, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 802; Ztschr. f. physik. Ch. 77. 367; C. 1911. I. 1338. II. 820.) Vom Standpunkt der Allotropietheorie des Vf. muß das Schwefelsystem als pseudoternär mit den (im festen Zustand beschränkt mischbaren) Komponenten S_M , S_R , und S_μ (monokliner, rhombischer, amorpher Schwefel) aufgefaßt werden. Außerdem wird die Annahme gemacht, daß im fl. Zustand in den pseudobinären Systemen $S_M + S_\mu$ und $S_R + S_\mu$ Entmischung stattfindet. Vf. gibt eine schematische Darst. dieses Systems und diskutiert theoretisch die danach zu erwartenden Erscheinungen. Der bekannte Umwandlungspunkt rhombisch-monoklin stellt sich dabei als ein durch das innere Gleichgewicht veranlaßter Übergang zwischen zwei Mischkristallphasen dar. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 231—38. 13/10. [30/9.*] 1911. Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

A. Smits und H. L. de Leeuw, *Über das Schwefelsystem*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. teilen experimentelle Verss. am System Schwefel mit, durch welche sie die

Gültigkeit der Allotropietheorie für Schwefel darzutun suchen. Durch Erhitzen über den F. und darauf folgendes rasches Abkühlen konnten sie Schwefelproben herstellen, deren Übergangspunkt ($95,45^\circ$ bei 1 Atm. bei innerem Gleichgewicht) dilatometrisch bestimmt bis um 10° erniedrigt war. In analoger Weise ließen sich Verschiebungen des F. (von 112° auf 106°) realisieren. Dagegen fanden Vf., daß ein reelles Entmischungsgebiet im fl. Zustand nicht existiert. Die scheinbare Entmischung wird durch Temperaturunterschiede, die in der schlecht wärmeleitenden Fl. bei beträchtlich schneller Abkühlung entstehen, hervorgerufen; beim Rühren, bezw. langsamer Abkühlung, Verwendung feiner Capillaren etc. tritt keine Entmischung auf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 400 bis 407. 13/10. [30/9.*] 1911. Amsterdam. Anorganisches chem. Lab. der Univ.)
GROSCHUFF.

A. Smits, *Das Gesetz der Umwandlungsstufen im Lichte der Allotropietheorie*. Vf. diskutiert das Gesetz der Umwandlungsstufen (OSTWALD, Ztschr. f. physik. Ch. 22. 306; C. 97. I. 1117) vom Standpunkt seiner Allotropietheorie und zeigt ausführlich an *Phosphor* (vgl. SMITS u. DE LEEUW, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 802; C. 1911. I. 1338), bezw. *Quecksilberjodid* (SMITS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 808; C. 1910. I. 2047), daß die Reihenfolge, in der die verschiedenen Phasen auftreten, nicht von der freien Energie abhängt, sondern außer von der inneren Zus. des Systems von der Schnelligkeit, mit der die einzelnen Phasen sich ineinander umsetzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 748 bis 761. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ.)
GROSCHUFF.

Luigi Rolla und Giovanni Ansaldo, *Über die Dissoziation der hydratisierten Mischkrystalle*. Für das Studium der Gleichgewichte in Systemen aus hydratisierten Mischkrystallen und ihren Dissoziationsprod. ist streng genommen die Kenntnis der Zus. aller koexistierenden Phasen erforderlich. Einige Spezialfälle aber lassen sich dadurch erledigen, daß man die Temp. aufsucht, bei der sich die Dampfdruckkurven zweier hydratisierter Mischkrystalle berühren, die eine Salzkomponente gemeinsam haben. Bei dieser Temp. läßt sich ein wenigstens qualitatives Kriterium über den Hydratationsgrad des festen Dissoziationsprod. gewinnen. Für die monoklinen Salze, die als feste Lsgg. aus $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ angesehen werden können, besteht eine Temp., bei der der Dampfdruck unabhängig von der Konzentration wird, wo also ein ternäres, dreiphasiges, monovariantes System vorhanden ist. Die genannte Temp. ergab sich im Mittel von 8 Verss. zu $16,4^\circ$ oder $\vartheta = 289,49^\circ$ abs. Dagegen berechnet sie sich nach einer Formel von ROLLA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 112; C. 1911. I. 1174) zu $303,1^\circ$. Bei der Darst. der Mischkrystalle wurde besonders die Oxydation des Ferrosalzes zu vermeiden gesucht. Die Zus. der Mischkrystalle wurde bei verschiedenen Temp. zwischen 18 u. 25° bestimmt und hieraus die Lösungswärme von $ZnSO_4$ in $FeSO_4$ ermittelt. Dampfdruckmessungen wurden in der Weise ausgeführt, daß in einem Gefüß eines Differentialtensimeters etwas $ZnSO_4$ -Heptahydrat und in dem anderen etwas Doppelsalz untergebracht wurde. Eine Tabelle zeigt, bei welchen Temp. je nach der Zus. des Mischkrystalls Dampfdruckgleichheit beider Substanzen erreicht wurde. Es geht daraus hervor, daß die Dissoziation der monoklinen Doppelsalze $ZnSO_4, xFeSO_4, (1+x)7H_2O$ n. ist, d. h., daß sich jede der Komponenten ebenso dehydratisiert, als ob sie im freien Zustande vorhanden wäre. Das feste Dissoziationsprod. hat die Zus. $ZnSO_4, xFeSO_4, (1+x)6H_2O$. Weiterhin existiert ein Mischkrystall von der Formel $FeSO_4, yZnSO_4, (1+y)nH_2O$, wobei $n < 7$, $y \neq x$. Die relative Menge der beiden Sulfate im Mischkrystall beeinflußt den Hydratations-

grad der festen Lsg., die bei der Dissoziation entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 272—77. 18/2. Genua. Inst. f. allgem. Chem. a. d. Univ.) BYK.

William Harrison, *Über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen*. Vf. teilt einige Verss. über die *Farbänderungen organischer Farbstoffe (Indicatoren)* durch Zusatz von SS. oder Alkali mit. Nimmt man dabei die Änderung des Dispersitätsgrades entsprechend den elektrochemischen Theorien über das Wesen der kolloiden Lsgg., so kommt man zu Resultaten, die zum Teil mit der Regel von Wo. OSTWALD (Kolloidchem. Beihefte 2. 409; C. 1911. II. 1407), daß das Absorptionsmaximum des Lichtes sich bei steigendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt, im Widerspruch stehen. Vf. kommt bei der Diskussion zu folgenden Regeln, die sowohl auf den *Farbwechsel* bei Farbstoffen als auch bei *kolloiden Metallen* anwendbar sind: 1. In dem Maße, in dem mit dem Anwachsen der Anziehungskraft zwischen den Molekülen eines Komplexes sich deren Gewicht erhöht, werden zugleich die Absorptionsstreifen nach den längeren Wellenlängen zu verschoben; die Natur des Lösungsmittels hat auf diese Anziehungskraft einen gewissen Einfluß. 2. Bei kolloiden Metallen und bei einigen Farbstoffen begünstigen die unter 1. erwähnten Bedingungen zugleich eine Abnahme des Dispersitätsgrades. 3. Bei anderen Farbstoffen kann die Gewichtsvermehrung des Mol. eine Zunahme des Dispersitätsgrades hervorrufen; umgekehrt brauchen die Bedingungen, welche eine Änderung im Dispersitätsgrade veranlassen oder begünstigen, weder zu einer Vergrößerung zu führen noch sie hinten zu halten. Das von Wo. OSTWALD aufgestellte Gesetz gilt nur, wenn eine Abnahme im Dispersitätsgrade von einer Gewichtsvermehrung der Moleküle der dispersen Phase begleitet wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 45—49. Januar. 1912. [11/12. 1911.])

GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Kolloidchemie der Indicatoren I.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluß an frühere Erörterungen (vgl. Kolloidchem. Beihefte 2. 409; C. 1911. II. 1407) diskutiert Vf. die Berechtigung und mutmaßliche Ergiebigkeit einer *kolloidchemischen Analyse der Farbvariationen* organischer Farbstoffe, speziell sog. Chromoisomere. Dabei wird nochmals auf die grundsätzliche Unzulänglichkeit jeder rein chemischen (z. B. konstitutionschemischen) *Theorie der Farben organischer Verbö.* hingewiesen u. die Notwendigkeit des Heranziehens physikalisch-chemischer Hilfsgrößen (z. B. elektrischer Aufbau des Moleküls, Dispersitätsgrad des Farbstoffs in der Lsg.) für die Erklärung der wechselnden Beziehungen zwischen Molekül und Wellenlänge des absorbierten Lichtes hervorgehoben. Vf. hat ca. 50 Indicatorfarbstoffe der bekannten SALM-THIELSchen Tabelle, sowie einige andere, experimentell kolloidchemisch untersucht und im Original die ultramkr. bei der Farbänderung durch Zusatz von S., resp. Alkali erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Der größere Teil der gebräuchlichen Indicatoren ist bereits in „neutraler“ wss. Lsg. kolloid gel. Typisch kolloid (unter dem Ultramikroskop starker, granulierter Kegel oder zahlreiche Teilchen) sind ca. 28 Indicatoren, hochkolloid oder emulsoid (diffuser oder lichtschwacher Kegel oder lichtschwache Teilchen) ca. 13 Farbstoffe, neutral hoch- oder molekulardispers (praktisch, fast oder ganz optisch leer) nur ca. 11. Auf Zusatz von S. oder Alkali finden bei sämtlichen untersuchten Indicatoren deutliche Variationen des Dispersitätsgrades statt. Am häufigsten (in 42 von 50 Fällen) variiert der Dispersitätsgrad derart, daß das System sowohl bei ausgesprochen saurer als auch bei ausgesprochen alkal. Rk. koaguliert, resp. gröber dispers wird.

Der Farbumschlag der Indicatoren ist in der Regel von einer deutlichen,

ultramkr. nachweisbaren Variation des Dispersitätsgrades begleitet (jedoch umgekehrt die Variation des Dispersitätsgrades nicht immer von einem Farbumschlag). Das Fluoreszenzmaximum scheint stets an ein Dispersitätsmaximum geknüpft zu sein. Die Mehrzahl der beobachteten parallelen Farb- und Dispersitätsvariationen gehorcht der vom Vf. früher aufgestellten Regel, daß das Absorptionsmaximum des Lichtes sich mit steigendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt. Unter 76 (die Umschläge farblos \rightleftharpoons farbig sind dabei unberücksichtigt) Farbserien gehorchen 56 Fälle bestimmt dieser Regel, während in 12 Fällen das Resultat wegen unreiner Mischfarben zweifelhaft bleibt, und nur 8 Fälle, welche mithin dem vorwiegenden Einfluß einer anderen Farbvariable unterworfen sind, der Regel widersprechen. Weiter zeigt Vf., daß gerade die von HARRISON (vgl. vorst. Ref.) auf Grund elektrochemischer Anschauungen gefundenen Ausnahmen die Regel bei direkter ultramkr. Best. des Dispersitätsgrades durchaus bestätigen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 97—104. Februar. 132—46. März.)

GROSCHUFF.

A. Grumbach, *Nachweis sehr kleiner Mengen Materie auf direktem elektrometrischen Wege.* (Vgl. S. 543.) In zwei kommunizierende, mit verd. H_2SO_4 gefüllte Gefäße tauchen zwei Platinelektroden, die mit einem Capillarelektrometer verbunden sind. Gibt man in das eine Gefäß eine geringe Menge *Kaliumbichromat*, so macht sich dies durch das Auftreten einer elektromotorischen Kraft bemerkbar, die gemessen werden kann. Es gelingt so, Materie in einer Konzentration von $1 : 0,66 \times 10^8$ nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 645—56. [4/3. *])

BUGGE.

Günther Schulze, *Die Bildung schlechtleitender Schichten bei der Elektrolyse des Glases.* WARBURG hat 1884 beobachtet, daß bei der Elektrolyse des Glases zwischen Hg-Elektroden bei etwa 300° sich eine schlechtleitende Schicht ausbildet; die Widerstandszunahme blieb aus, falls als Anode Na-Amalgam verwendet wurde. Zur weiteren Erforschung dieser Erscheinung wurde die Elektrolyse des Glases unter Verwendung verschiedener Anoden untersucht, und die Veränderungen, die das Glas erleidet, gewichtsanalytisch festgestellt. Es erwiesen sich als unangreifbar Anoden aus Pt, Graphit und Metalloxyde. Bei ihrer Verwendung wird anodisch Sauerstoff abgeschieden. Dagegen wandern die Metalle Hg (zweiwertig), Cd, Bi, Pb, Sn, Fe, Cu anscheinend quantitativ in das Glas hinein, ebenso die Alkalimetalle, Tl und Ag. Die Einführung von Li und Ag verringert den Widerstand des Glases, Na beeinflusst ihn nicht, die Einführung der übrigen Metalle erhöht ihn, u. zwar zum Teil sehr stark. Der Widerstand der sich ausbildenden Schicht ist von der Stromstärke abhängig u. wächst mit abnehmendem Strom beträchtlich.

Wird die Richtung des Stromes umgekehrt, ohne daß die Metallelektrode entfernt wird, so bleibt das Metall im Glase, und dieses wird durch zahlreiche feine, leuchtende Funken durchschlagen. Wird dagegen die Metallelektrode durch einen Elektrolyten ersetzt (z. B. KNO_3 - $NaNO_3$ -Gemisch), so wandern nach Umkehr des Stromes die Metalle teilweise heraus.

Schließlich wurde nach der Methode von SIMON die dynamische Charakteristik der schlechtleitenden Schichten mittels pulsierenden Gleichstroms untersucht; aus den erhaltenen Diagrammen wurden Rückschlüsse auf die Dicke, Natur und Dielektrizitätskonstante der Schicht gezogen. Die Schichten bestehen im Gegensatz zu den bei den elektrolytischen Gleichrichtern entstehenden Schichten aus festen Körpern. Hieraus erklärt sich auch, daß sie keine Maximalspannung zeigen und nicht zur Gleichrichtung von Wechselstrom verwendet werden können. (Ann. der Physik [4] 37. 435—71. 8/3. 1912. [18/11. 1911.] Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

H. Greinacher, *Über die Stromkurve für gleichförmig ionisierte Luft*. Vf. diskutiert die älteren Verss. über die Stromspannungskurve in ionisierter Luft vor Eintritt der Sättigung und stellt eine Formel auf, die alle Versuchsergebnisse befriedigend wiedergibt. (Ann. der Physik [4] 37. 561—68. 8/3. 1912. [23/12. 1911.] Zürich. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. H. Bucherer, *Die neuesten Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons*. Eine Übersicht über die neuesten Bestst. zeigt, daß die spezifische Ladung des Elektrons e/m recht genau gleich $1,76 \cdot 10^{-7}$ ist. Diese nahe Übereinstimmung bildet eine wertvolle Stütze für die Richtigkeit des Relativitätsprinzips. (Ann. der Physik [4] 37. 597—98. 8/3. [2/1.] Bonn.) SACKUR.

Pierre Achalme, *Von der Rolle der intraatomischen Elektronen bei der Elektrolyse*. (Vgl. S. 1085.) Bei der *Elektrolyse* verändert sich die Gesamtzahl der *intraatomischen Elektronen* oder der Elektronenbindungen nicht; das Resultat der Rk. wird durch eine Änderung in der Verteilung der intraatomischen Elektronen herbeigeführt, indem die Vermehrung oder die Verminderung der Zahl dieser Elektronen nicht gleichzeitig oder an demselben Punkt des Systems erfolgt. Man beobachtet demnach an der positiven Elektrode Rkk., die eine Verminderung der Bindungen zwischen den Atomen darstellen, an der negativen Elektrode Rkk. mit Vermehrung dieser Bindungen. Erläutert werden diese Anschauungen im Original durch folgende Beispiele: Elektrolyse von Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Basen und Salzen. — Ähnliche Vorstellungen lassen sich auf die Erscheinungen der *Ionisation von Gasen* übertragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 647—49. [4/3.*].) BUGGE.

A. E. Oxley, *Eine magnetische Untersuchung der Funktion der Wassermoleküle in gewissen verdünnten Lösungen*. Der Vf. untersuchte die *magnetische Suszeptibilität* verschiedener wss. Salzlgg. (*Nickelsulfat, -nitrat, -chlorid, Kobaltchlorid* in wss. u. salzsaurer Lsg.), um festzustellen, ob eine *Abnahme des Paramagnetismus in Lsgg.* eintritt. Zwischen der Konzentration u. der Suszeptibilität ergab sich eine lineare Beziehung; ist M die Masse des in Lsg. befindlichen Nickels pro ccm Lsg., so ist die Suszeptibilität der Lsg. gegeben durch die Gleichung: $10^7 \chi = 817 M - 7,50$. Es zeigte sich, daß die komplexen Hydrate, deren Existenz durch Bestst. der Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung bewiesen wird, durch ihre Einw. auf die magnetische Eigenschaft der gel. Substanz nicht nachgewiesen werden können. Beim *Kobaltchlorid* scheint ein bestimmtes chemisches Hydrat in Lsg. vorzuliegen, dessen Wasser ganz oder zum Teil durch stark dehydratisierende Agenzien entfernt werden kann. Die so dehydratisierte Lsg. zeigt eine maximale Zunahme der magnetischen Suszeptibilität von 3%. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 421—27. 7/3. 1912. [13/12. 1911.] Trinity Coll.) BUGGE.

R. W. Wood, *Bemerkungen zu der A. Heurungschen Arbeit: Untersuchungen über die magnetooptischen Effekte bei Chlor und Jod*. (Vergl. Ann. der Physik [4] 36. 153; C. 1911. II. 1510.) Polemik gegen die HEURUNGsche Arbeit. Diese bringt nach Ansicht des Vfs. nichts Neues; sie benutzt eine Reihe falscher Annahmen und kommt zu unrichtigen Schlüssen. (Ann. der Physik [4] 37. 594—96. 8/3. 1912. [18/12. 1911.]) SACKUR.

F. Bergter, *Der zeitliche Verlauf der Absorption von Gasen durch Holzkohle*. Die Geschwindigkeit der Gasabsorption durch Kohle ist reproduzierbar, falls man Cocosnußschalenkohle verwendet, die vorher bei 550° ausgeglüht wird. Die Verss.

wurden bei 0° ausgeführt, die absorbierte Gasmenge wird volumetrisch bei konstantem Druck gemessen. Die Oberflächengröße der Kohle kommt nur während der ersten Minuten der Absorption in Betracht. Für *Luft und Stickstoff* wurde die Geschwindigkeit der Absorption gemessen und durch Formeln dargestellt. Ferner ergab sich für die maximale Absorption, daß das Verhältnis, in welchem zwei verschiedene Gase von der Kohle absorbiert werden, eine Funktion des Druckes ist. Bei Drucken von 0,5–10 mm wird *reiner O₂* von der Kohle 30 bis 40-mal so stark absorbiert wie N₂. Die Ggw. von O₂ vergrößert die Aufnahmefähigkeit der Kohle gegenüber N₂. (Ann. der Physik [4] 37. 472–510. 8/3. 1912. [31/10. 1911.] Dresden. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Walther Kossel, *Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen in der Nähe des Optimums der Primärgeschwindigkeit*. Die vorliegende Arbeit behandelt den Vorgang, der der Leitfähigkeitserzeugung durch Kathodenstrahlen zugrunde liegt, und gibt zunächst eine ausführliche Literaturzusammenstellung unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten LENARDS und seiner Schüler. Zu den eigenen Verss. wurden Primärstrahlen von relativ geringer Geschwindigkeit benutzt, wie sie durch das Licht einer Quarzlampe aus einer Metallplatte im Vakuum ausgelöst werden. Diese Strahlen treten durch eine Blende in einen gasverdünnten Raum und verlaufen hier zwischen einer geerdeten und einer mit dem Elektrometer verbundenen Platte bis zu einem Faradaykäfig. Auf die Einzelheiten der Messung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse, zu denen der Vf. gelangt, sind folgende: Die Zahl der von einem primären Elektron auf gegebener Wegstrecke ausgelösten Sekundärelektronen ist bei ein und demselben Gase dem Druck proportional. Das von den Primärstrahlen durchquerte Gas wirkt sowohl absorbierend wie sekundärstrahlenbildend. Für rasche Primärstrahlen überwiegt die B. von Sekundärstrahlen, für langsamere die Absorption. Bei verschiedenen Gasen ist bis zu einer Primärgeschwindigkeit von 1000 Volt die erzeugte Sekundärstrahlung nur abhängig von ihrer spezifischen Dichte; eine Ausnahme bildet nur der *Wasserstoff*, der viermal soviel Elektronen emittiert, als seinem Gewicht entspricht, und möglicherweise auch Helium. In Verb. (Methan) behält der Wasserstoff sein anomales Verhalten. Die gesamte Sekundärquantenzahl, die ein Elektron auszulösen vermag, wächst mit seiner Primärgeschwindigkeit. (Ann. der Physik [4] 37. 393–425. 18/3. 1912. [26/12. 1911.] Radiologisches Inst. Heidelberg.) SACKUR.

Erich Schneckenberg, *Photochemisch wirksame Strahlen bei chemischen Reaktionen*. Der Vf. kommentiert die Arbeit von MATUSCHEK und NENNING (S. 772); er faßt die dort mitgeteilten Erscheinungen ausschließlich als photochemische Wrkgg. der *Wärme* auf. Es erscheint dem Vf. von Interesse, derartige Verss. mit SCHUMANNschen Bromsilberplatten zu wiederholen, um festzustellen, ob und wie sehr Gelatine die photochemische Wrkg. der Wärme begünstigt. (Chem.-Ztg. 36. 278. 12/3. [2/2.] Berlin.) BUGGE.

F. Schwerns, *Neue Untersuchungen über die „Refraktionskonstante“*. Es konnte früher (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 641–52; C. 1911. II. 1808) gezeigt werden, daß die Änderungen der D. und des Refraktionsindex von Gemischen aus W. und einem zweiten Stoff in einem konstanten, von der Konzentration unabhängigen Verhältnis $\frac{C_s}{C_n} = A$ stehen. Diese Konstanz der Refraktionskonstanten *A* soll nun auch an nichtwss. binären Gemischen geprüft werden, wozu die in der Literatur enthaltenen Daten benutzt werden. Es wurde die Refraktionskonstante *A* berechnet für die Systeme: Schwefelkohlenstoff mit

Äthylalkohol, Aceton, Methylal, Anethol, Zimtaldehyd, Äthylnitrat, Äthylalkohol mit Acetaldehyd, Ammoniak, Äthyläther, Buttersäure mit Essigsäure, Terpentinöl mit Benzol, Anethol mit Phenylsenföf und Bromnaphthalin mit Phenylsenföf. Bei allen diesen Mischungen erwies sich die Refraktionskonstante von der Konzentration ziemlich unabhängig. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 55—80. MEYER.

H. Rubens und G. Hertz, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen festen Isolatoren*. Zunächst wurde das Reflexionsvermögen von Quarz und Kalkspat im Gebiet ihrer kurzwelligen ultravioletten Reststrahlen bei Zimmertemp. und der Temp. der fl. Luft bestimmt. Aus den zu untersuchenden Stoffen wurden Hohlspiegel angefertigt, die das Bild einer Nernstlampe auf einen Spektralapp. warfen. Die Strahlung wurde mit dem Radiomikrometer gemessen. Die Änderung, die das Reflexionsvermögen mit sinkender Temp. erleidet, ist in diesem Falle sehr geringfügig. Bei Kalkspat tritt ein geringes Wachsen des Reflexionsvermögens ein, bei Quarz eine geringfügige Verschiebung nach dem Gebiet kürzerer Wellen hin. Verss. bei der Temp. des fl. H₂ ergaben das gleiche, allerdings weniger genaue Resultat.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Absorptionsvermögen von Steinsalz, Sylvin, Fluorit und Quarz für relativ kurzwellige und sehr langwellige ultrarote Strahlen bestimmt (zwischen —200 und +300°). Stets nimmt das Absorptionsvermögen mit sinkender Temp. stark ab. Aus den erhaltenen Kurven kann man entnehmen, daß es zwei verschiedene Typen von Absorptionsstreifen in festen Körpern gibt. Die eine Art der Absorption beruht wahrscheinlich auf intramolekularen Schwingungen, die andere von der Temp. stärker abhängige auf äußeren Schwingungen der Molekeln. Bei Glas und vor allem amorphem Quarz zeigt sich eine viel geringere Abhängigkeit der Absorption von der Temp. als bei Krystallen. Offenbar liegt hier eine Analogie mit der Wärmeleitfähigkeit vor, die ebenfalls bei Krystallen und amorphen Körpern einen völlig verschiedenen Temperaturgang besitzt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 256—74. [29/2.*]) SACKUR.

O. Binder, *Die Anfangstemperatur als eine wertvolle Kontrolle bei Verdampfungsversuchen*. Unter Anfangs- oder Verbrennungstemp. versteht der Vf. die Temp. der Rauchgase einer technischen Feuerungsanlage. Er hat bereits früher (Feuerungswesen, bei JÄNECKE, Hannover) eine Formel entwickelt, die es gestattet, aus dieser Temp. und den spezifischen Wärmen der im Rauchgas vorhandenen Gase den Heizwert des benutzten Brennstoffes, resp. den Leitungs- u. Strahlungsverlust der Anlage zu berechnen. Er erläutert die Formel nochmals und beweist ihre Brauchbarkeit durch einige Beispiele. (Chem.-Ztg. 36. 285—86. 14/3.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Max Wolf, *Bemerkung zu der Notiz des Herrn de Hemptinne: „Über die Synthese des Wasserstoffsperoxyds“*. (Vgl. S. 707.) Das von DE HEMPTINNE erwähnte DRP. wurde von den Vff. besprochen; die Publikation in den Annales de la Société scientifique de Bruxelles war ihnen unbekannt. Der Inhalt der beiderseitigen Unterss. deckt sich keineswegs, da die Vff. vorwiegend chemische Interessen verfolgten, während DE HEMPTINNE mehr die physikalischen Seiten des Problems bearbeitet hat; seine Arbeitsweise weicht völlig von der der Vff. ab. Hochprozentiges H₂O₂ hat er nicht in den Händen gehabt. (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 45. 851—52. 23/3. [7/3.] Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Georges Baume und Néoptolème Georgitses, *Schmelzkurven einiger flüchtiger binärer Systeme bei sehr tiefen Temperaturen.* Es wurden die Schmelzkurven der

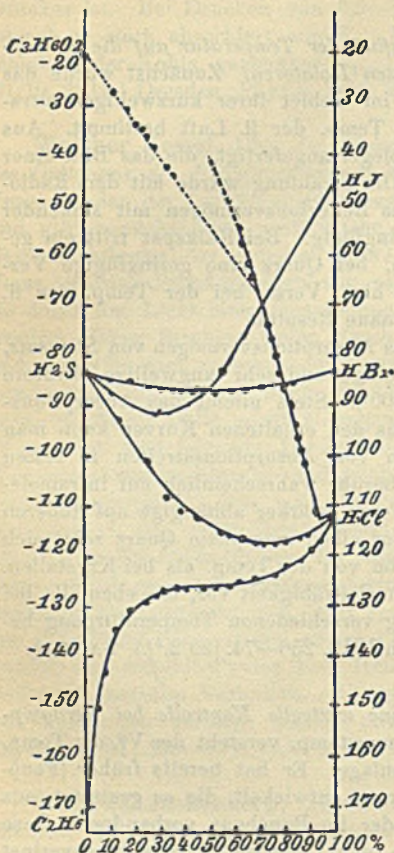


Fig. 41.

zu bilden, als bei organischen Gelen. 10. 77—79. Februar. [24/1.] London.)

Systeme Chlorwasserstoff-Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff-Äthan und Chlorwasserstoff-Propionsäure in dem früher von G. BAUME (Journ. de Chim. physique 9. 245; C. 1911. II. 657) angegebenen App. bestimmt und mit den von BAGSTER (Journ. Chem. Soc. London 99. 1218; C. 1911. II. 588) festgelegten Schmelzlinien der Systeme HBr-H₂S und HJ-H₂S zu einem Diagramm, Fig. 41, vereinigt. Die drei Halogenwasserstoffsäuren bilden mit H₂S vollständige Reihen fester Lsgg. Im Minimum ist die Zus. der festen u. flüssigen Phasen dieselbe. Die Schmelzkurve des Systems HCl-C₂H₆O₂ konnte nur unvollständig festgelegt werden, da die Propionsäure in den Lsgg. mit 40—60% glasig erstarrte. Da zwischen diesen beiden Punkten kein stetiger Übergang vorhanden zu sein scheint, nehmen die Vf. die B. einer Additionsverb. C₂H₅·COOH·HCl oder C₂H₅C(OH)₂Cl an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 650—52. [4/3.*].) MEYER.

Emil Hatschek, *Reaktionen im Kieselsäuregel.* Vf. untersuchte die Rkk. zwischen salzhaltigen SiO₂-Gelen, welche durch Umsetzen von Natriumsilicatlsgg. mit verschiedenen SS. (HCl, H₂SO₄, Phosphorsäure, Oxalsäure) hergestellt waren, u. wss. Salzlsgg. (Bleinitrat, Strontiumnitrat, Calciumchlorid, Kupfersulfat). Die bei der Umsetzung sich bildenden Ndd. zeigen bei den SiO₂-Gelen eine noch ausgesprochenere Neigung, große Krystalle, bzw. Aggregate zu bilden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide GROSCHUFF.)

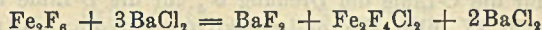
Edwin Ward Tillotson jr., *Über die Dichte von Silicatgemischen.* Es wurde die Dichte von einigen reinen und gemischten Silicaten (Calcium- und Magnesiummetasilicaten, zwei Reihen von Lithiumbarium- und Lithiumcalciumsilicaten und einigen gemischten Feldspäten) berechnet, wobei die von WINKELMANN u. SCHOTT angegebenen Methoden und Faktoren (Ann. der Physik [3] 49. 401; 51. 697) in Anwendung gebracht wurden. Die berechneten Werte zeigten mit den beobachteten eine nicht befriedigende Übereinstimmung. Es wurden dann neue Faktoren abgeleitet, mit denen befriedigendere Ergebnisse erzielt wurden, und zwar für Calciumoxyd 4,1, Magnesiumoxyd 4,0 und Aluminiumoxyd 2,75, für Lithiumoxyd 3,7.

Obgleich die Methode theoretisch nicht ganz exakt ist, kann sie doch für eine Reihe von *Gläsern* zu Resultaten führen, welche nicht mehr als $1-1\frac{1}{2}\%$ von den tatsächlichen abweichen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 897—900. Dezember [20/10.] 1911. Dep. of Industr. Research, Univ. Kansas, Lawrence.) BLOCH.

Hans Schneider, *Die Energie der aus glühendem CaO entweichenden Elektronen*. WEHNELT u. JENTSCH hatten gefunden, daß die von glühendem CaO emittierten Elektronen eine größere Energie besitzen, als sich aus der Theorie von RICHARDSON berechnen läßt (Ann. der Physik [4] 28. 537; C. 1909. I. 1221). Der Vf. nimmt die Verss. der genannten Autoren nach der auch von ihnen benutzten Methode nochmals auf, und zwar zwischen 1100 und 1350°. Wiederum wird die gemessene Energie stets größer als die berechnete gefunden. Die emittierte Energie steigt viel stärker mit der Temp. an als die Strahlungsenergie eines schwarzen Körpers.

Außerdem wurde die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen gemessen. Zu diesem Zwecke wurde ein mit CaO bedecktes Pt-Blech im Vakuum dadurch zum Glühen gebracht, daß es in den Brennpunkt einer mittels einer Bogenlampe bestrahlten Sammellinse gebracht wurde. Das emittierende Blech war mit einem Elektrometer verbunden, ein gegenüber aufgestelltes Blech, das die emittierten Elektronen auffing, war geerdet. Das CaO lud sich bei 800—900° bis zu etwa 2 Volt auf, woraus die Maximalgeschwindigkeit der emittierten Elektronen zu $8,41 \cdot 10^7$ cm/sec berechnet wurde. (Ann. der Physik [4] 37. 569—93. 8/3. [2/1.] Berlin. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. Recoura, *Über die komplexen Ferriverbindungen. Ferrifluorid*. Die Lsg. des Ferrifluorids, $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ist farblos und nicht hydrolysiert. Die nähere Unters. dieser Lsg. ergab folgendes. In der Lsg. ist nur ein Drittel des in ihr enthaltenen Fluors zu doppelten Umsetzungen befähigt, vorausgesetzt, daß man keine brutal wirkenden Reagenzien, wie Alkalien und Alkalicarbonate, anwendet. So setzt sich das Ferrifluorid z. B. mit BaCl_2 im Sinne der Gleichung:



um. Nebenbei bemerkt besitzt das BaF_2 die Eigenschaft, sich mit dem Fe_2F_6 zu einer unl. Doppelverb., $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 3\text{BaF}_2$, zu vereinigen. Sd. A. entzieht dem Fe_2F_6 sehr rasch ein Drittel des F als HF, worauf die Zers. eine sehr langsame wird. — Die Fähigkeit des Ferrifluorids zu doppelten Umsetzungen steht im Einklang mit der Regel von WYROUBOW, welche sich in der Formel $\text{Fe}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{HF})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausdrückt. Bei 95° entweicht zunächst das Krystallwasser, worauf eine Zers. des Fluorids im Sinne der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{HF})_2 = 2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{F}_4\text{O}$ eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 655—57. [4/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Werner, *Über die optisch-aktiven Verbindungen des Kobalts und Chroms*. (Vgl. S. 14 und frühere Arbeiten.) Bisher wurden von folgenden Reihen asymm. Isomere gewonnen: $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Coen}_2]\text{X}_2$, $[\text{Br}(\text{NH}_3)\text{Coen}_2]\text{X}_2$, $[\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{Coen}_2]\text{X}$, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{X}$, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{X}$, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Coen}_2]\text{X}_3$, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)\text{Coen}_2]\text{X}_2$, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{X}_2$, $[\text{en}_2\text{Co} : \text{O} : \text{NH}_2 : \text{Coen}_2]\text{X}_4$, $[\text{en}_2\text{Co} : \text{OH} : \text{NH}_2 : \text{Coen}_2]\text{X}_4$ u. ferner: $[(\text{NO}_2)_2\text{Coen}_2]\text{X}$, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}$, $[\text{CO}_3\text{Coen}_2]\text{X}$, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]\text{X}_3$. Vf. beschreibt die verschiedenen für die Spaltung in die optischen Komponenten in Anwendung gekommenen Methoden. — Von den Reihen mit 1 Co-Atom zeigt bisher die Dichlorodiäthylendiaminreihe die höchste spezifische Drehung (ca. 200°). Abnorm hohe Drehungen wurden bei Salzen mit 2 Co-Atomen beobachtet (z. B. 840°). Die Drehrichtung ist nicht abhängig von einer bestimmten Konfiguration des Diäthylendiaminkobaltradikals;

Verbb. mit übereinstimmender Konfiguration können bezüglich ihrer Drehung entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. — Aus Verss. geht hervor, daß die *d*-Bromcamphersulfosäure stets die asymm. Reihen gleicher Konfiguration als wl. Salze fällt, daß die Drehung dieser Reihen entgegengesetzt sein kann, und daß die absoluten Werte und die Drehrichtung von der Natur der im komplexen Radikal befindlichen Gruppen abhängen. Es ist nicht möglich, die Konfigurationsformel einer Verbindungsreihe auf Grund des Vorzeichens zu bestimmen. Durch Vermehrung der experimentellen Daten wird man wahrscheinlich zu Zahlenwerten kommen, welche den Einfluß der einzelnen Gruppen auf Größe u. Vorzeichen der Drehung erkennen lassen.

Die Beständigkeit der optisch-aktiven Co-Verbb. schwankt in weiten Grenzen. Einzelne sind absolut stabil, wie die Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze, deren Drehung in wss. Lsg. selbst nach mehreren Monaten noch unverändert ist. Andere Salze ändern ihre Aktivität in wss. Lsg. sehr schnell. Z. B. gehen gewisse, Cl-haltige Verbb. leicht in Aquokobaltaminsalze über. — In manchen Fällen beobachtet man eine Zunahme, in anderen eine Abnahme des Drehwinkels, also dieselbe Erscheinung, welche bei organischen Körpern *Mutarotation* genannt wird. Bei mehreren Reihen geht die Verminderung der Drehung bis zur Inaktivität (Autoracemisation); die Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze z. B. verlieren in wss. Lsg. während einer Stde. die Hälfte ihrer Drehkraft und sind nach 3 Stdn. vollkommen inaktiv. — Bei den Chloronitrodiäthylendiaminkobaltsalzen wächst die anfängliche Drehung (25°) zunächst bis etwa 52° , vermindert sich aber nach gewisser Zeit von neuem und verschwindet schließlich ganz. Die Drehung von 52° ist auf das Vorhandensein der Nitroquodiäthylendiaminreihe in der Lsg. zurückzuführen. Es zeigt sich hier also erst *Mutarotation*, dann *Autoracemisation*. — Umsetzungen vollziehen sich bei den optisch-aktiven Co-Verbb. bisweilen, ohne daß die Drehung sich verändert; bei anderen Reihen sind sie von partieller, manchmal auch von vollständiger Racemisation begleitet. — Einige der optisch-aktiven Co-Verbb. zeigen sehr beträchtliche Rotationsdispersion; bei den Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalzen beobachtet man für die C-Linie die Drehung 0° , für die D-Linie ungefähr 50° . — Zum Schluß spricht Vf. über die optisch-aktiven Chromverbindungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3132; C. 1911. II. 1770). Es hat sich gezeigt, daß die Natur des Zentralatoms deutlichen Einfluß auf die Drehung hat. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 457—67. 15/12. 1911.)

JOST.

J. Crosby Chapman, *Vorläufige Notiz über die charakteristische homogene X-Strahlung aus Elementen von hohem Atomgewicht.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 142; C. 1911. II. 422.) Der Vf. zeigt, daß Blei unter geeigneten Versuchsbedingungen eine *charakteristische Strahlung* emittiert, u. daß diese Strahlung fast völlig homogen ist, vorausgesetzt, daß bei dem Vers. die gestreute Strahlung eliminiert wird. Auch bezüglich der selektiven Absorption für Strahlungen, die ein Durchdringungsvermögen haben, das gerade größer als das eigene ist, verhält sich das Blei ähnlich wie die Elemente der Gruppe Calcium-Cer, so daß anzunehmen ist, daß der Mechanismus der Erzeugung der Strahlung u. ihr Typus für Elemente mit hohem At.-Gew. derselbe ist wie für die Elemente der Gruppe Calcium-Cer. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 399—404. 7/3. 1912. [13/11.* 1911.] London. Univ. Kings Coll.)

BUGGE.

G. Wendt, *Untersuchungen an Quecksilberlinien. Struktur, Veränderung der Linien und des Spektrums bei Verdünnung des Metall dampfes. Zeemanneffekt in schwachen und starken Feldern.* Die Abhandlung bringt eine sehr eingehende Unters. der in der Überschrift genannten Gegenstände unter Benutzung eines

großen ROWLANDSchen Konkavgitters. Einzelheiten der Versuchsanordnung und Resultate können im Referat nicht kurz wiedergegeben werden. (Ann. der Physik. [4] 37. 535—60. 8/3. 1912. [23/11. 1911.] Tübingen. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. Ll. Hughes, *Eine Notiz über kurze Wellenlängen im Bogenspektrum des Quecksilbers*. Gewöhnlich zeigen die Photographien des Spektrums des Quecksilberbogens in Quarz als kürzeste Wellenlänge λ 2300 ca. Der Vf. konnte im äußersten Ultraviolett noch Linien mit den Wellenlängen λ 1849 u. λ 1909 entdecken. Eine photoelektrische Unters. des Spektrums des Quecksilberbogens zeigte, daß seine Ausdehnung sich bis λ 1230 erstrecken muß, und daß wahrscheinlich zwischen λ 1780 und λ 1450 eine Lücke vorhanden ist. Die Absorption des Quarzglas beginnt also in der Gegend zwischen λ 1780 u. λ 1849. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 428—29. 7/3. 1912. [15/12. 1911.] EMMANUEL Coll.) BUGGE.

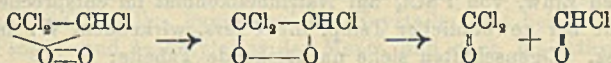
Organische Chemie.

E. Mohr, *Organische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem. Ztg. 36. 269—70. 9/3. 274—76. 12/3. 286—88. 14/3.) BLOCH.

H. Standinger, *Bemerkung zu der Arbeit von E. Erdmann: „Über die Autoxydation von Trichloräthylen“*. Da durch die genannte Arbeit (S. 714) eine unbeabsichtigte irrthümliche Auffassung über die dort behandelte Autoxydationstheorie aufkommen könnte, weist Vf. darauf hin, daß er früher bei der Autoxydation von Ketenen die B. asymm. Moloxyde mit einem vierwertigen Sauerstoffatom nachgewiesen hat. Die Autoxydation des Trichloräthylens verläuft, wie Vf. schon früher ausgeführt hat, offenbar ebenfalls unter primärer B. eines asymm. Moloxyds, durch dessen Zers. die B. des Monoxyds erklärt wird:



Durch Umlagerung des primären Moloxyds in das symmetrische und Zerfall des letzteren erklärt sich dann die B. der anderen Autoxydationsprodd., des Phosgens, der Salzsäure und des Kohlenoxyds.



(Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 330—33. 26/2. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Anton Kailan, *Über das spezifische Gewicht und die Hygroskopizität des Glycerins*. Ca. 10000 kg argentinischen Saponifikationsglycerins wurden im Vakuum mit Wasserdampf fraktioniert und aus den Mittelfractionen nach wiederholter Dest. eine Probe von ca. 10 kg entnommen, die auch ohne Filtration über Kohle völlig wasserhell war. Für diese Probe ergab sich $D_{15}^{16,7}$ 1,2615, oder unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten D_{15}^{15} 1,2638. Kp_{15} 176°, Kp_{20} 182°, Kp_{15} 166°. — Aus 19 Bestst. der D. zwischen 14,3 und 20,6° ergab sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Abhängigkeit des spez. Gew. von der Temp. die Gleichung: $D_{15}^t = 1,26413 + (15 - t) \cdot 0,000632$. Der Ausdehnungskoeffizient des absol. Glycerins zwischen 15 und 20° ergab sich als etwas kleiner, als sich aus

den beiden von GERLACH (Chem. Ind. 7. 277) für diese Temp. angegebenen Werten berechnen läßt.

Bei Vers. über die Hygroskopizität von nahezu absol. Glycerin und von Glycerin-Wassergemischen ergab sich, daß solche Gemische von ca. 80% Glycerin-gehalt mit Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt im Gleichgewicht sind. Ist w die pro Liter Fl. in einer Stunde absorbierte Menge W. in Molen, δ der Molenbruch des Glycerins, h die Schichthöhe, so gilt für die Wasseranziehungsgeschwindigkeit mit ziemlicher Annäherung: $w = \frac{0,05 \text{ bis } 0,06}{h} \cdot (0,561 - \delta) t$. Bei Glycerin-Wassergemischen von größerem Wassergehalt, als er dem Gleichgewicht entspricht, wird letzteres rascher erreicht als im entgegengesetzten Fall, wenn die numerische Konzentration des W. um ebensoviel zu klein ist. Bei sehr lange dauernden Vers. wurden kleine Unterschiede zwischen dem aus der Gewichtsveränderung und dem aus der D. berechneten Wassergehalt beobachtet, was anscheinend durch Verdunsten von Glycerin zu erklären ist. — Wasserarmer Äthylalkohol zieht unter sonst gleichen Bedingungen etwa 4 mal rascher W. an als wasserarmes Glycerin. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 81—101. 19/12. [September] 1911. Wien.) HÖHN.

P. Pistschimuka, Über die Verwandlungen der Thio- und Selenphosphorsäure-ester. Entgegen den Ergebnissen von L. CARIUS („Beitrag zur Theorie der mehr-basischen Säuren“, Heidelberg 1861) ist es dem Vf. gelungen, nicht nur *isomere Ester der Thiophosphorsäure* darzustellen, sondern auch die Ester der einen Reihe in diejenigen der anderen Reihe zu verwandeln und die Mechanik dieser Verwandlung durch die Erforschung von *Komplexverb.* der erhaltenen Ester aufzuklären. Die Komplexverb. der Ester können sich nämlich unter B. von SS. zers., welche mit den Estern isomer sind, so daß eine intramolekulare Umlagerung stattfindet. Alkalien, Alkoholate, Jodide und Ammoniak führen ebenfalls zu B. isomerer Salze und Ester, obwohl in diesen Fällen der Nachweis wahrscheinlich entstehender aber unbeständiger Komplexverb. nicht geführt werden konnte. — Die Selenphosphorsäureester zeigen alle Eigenschaften der Thiophosphorsäureester.

I. Die Chloranhydride der Thiophosphorsäure. Im Gegensatz zu CARIUS fand der Vf., daß aus PSCl_3 und Alkoholen ausschließlich Chloranhydride, SP(OR)Cl_2 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3854; C. 1909. I. 16) und nicht direkt Ester der Monothiophosphorsäure gebildet werden.

II. Ester der Thiophosphorsäuren (vgl. C. 1909. I. 16) wurden dargestellt durch Einw. von PSCl_3 auf Natriumalkoholat im entsprechenden Alkohol, Waschen mit bei gewöhnlicher Temp. nicht zers. wirkendem W. und Dest. unter 20 mm Druck. Eigenschaften siehe nachstehende Tabelle:

	Sdp. bei 20 mm	D.°		Sdp. bei 20 mm	D.°
$\text{SP(OCH}_3)_3$	82°	1,2192	$\text{OP(SCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$. .	107°	1,2685
$\text{SP(OC}_2\text{H}_5)_3$	106°	1,0944	$\text{OP(SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.	122°	1,1245
$\text{SP(OC}_3\text{H}_7)_3$ n	133,5°	1,0409	$\text{OP(SC}_3\text{H}_7)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ n .	156°	1,0532
$\text{SP(OC}_4\text{H}_9)_3$ iso	155°	0,9907	$\text{OP(SC}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ iso	170°	1,0102

Durch Einw. von konz. HNO_3 entstehen H_2SO_4 u. Phosphorsäureester, durch Einw. von Na Ester der phosphorigen S. — Bei der Einw. von *Phosphorpentasulfid auf Äthylalkohol* wird (entgegen CARIUS) der neutrale Ester der Dithiophosphorsäure, $\text{PS}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nicht gebildet; es entsteht nur *Dithiophosphorsäure*. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und dem Bleisalz der Dithiosäure (Krystalle aus Ä.) bildet sich der Ester $\text{PS}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Kp.₃₀ 130°; D.° 1,1340) von unbekannter Konstitution. Der Ester der

Thionthiolphosphorsäure, $SP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$, wurde auf folgende Weise gewonnen: Aus PCl_3 und C_2H_5SH entsteht das Chloranhydrid $P(SC_2H_5)Cl_2$, aus diesem durch Anlagern von Schwefel (Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr) das *Chloranhydrid* $SP(SC_2H_5)Cl_2$ (Kp.₁₀ 92°; D.₀ 1,4453), und daraus mit 2 Mol. Na-Äthylat der oben erwähnte Ester, welcher bei längerer Einw. von W. unter Ausscheidung von Äthylmercaptan verseift wird. — Der *Äthylester der Trithiophosphorsäure* wird aus dem Chloranhydrid $SP(OC_2H_5)Cl_2$ u. 2 Mol. Na- SC_2H_5 gewonnen; Kp.₂₀ 155°, D.₀ 1,1716; an der Luft unbeständig.

III. Verbb. der Thiophosphorsäureester mit Metallsalzen. Komplexverbb. mit Thioestern von Typus $SP(XR)_2(OR)$ [$X = O$ oder S] bilden die Salze $HgCl_2$, HgJ_2 , $FeCl_3$, $FeBr_3$, $PtCl_4$, $AuCl_3$, $AgNO_3$ und $AgNO_2$; Oxydulsalze bilden keine Komplexverbb. In einigen Fällen bleiben die Komponenten bei der Synthese der Komplexverbb. unverändert, in anderen Fällen ist die Synthese von einem Zerfall der Komplexe begleitet, wobei Verbb. entstehen, welche eine geringere Zahl a) von zum Ester gehörenden KW-stoffradikalen, b) von Haloidatomen (wenn die Verb. mit einem Haloidsalz gebildet war) enthalten. Alle Komplexverbb. spalten aber bei einer für jede Verb. bestimmten Temp. den Ester derjenigen S. ab, an welche das Metallsalz gebunden war; dabei entsteht das Salz der Thiophosphorsäure allein oder auch dasjenige der Komplexsäure, z. B. der HCl . Zur Abspaltung eines Moleküls *Alkylhalogenid* ist die Anwesenheit der an P gebundenen Gruppe OR notwendig. — Verbb. mit $HgCl_2$. Verb. $SP(OCH_3)_3 \cdot 2HgCl_2$ entsteht in Methylalkohol; Nadeln; F. 102°; zers. sich beim Schmelzen unter Abspaltung von 1 Mol. CH_3Cl ; bei 150° wird ein zweites Mol. CH_3Cl unter B. des Salzes $OP(SHgCl)(OCH_3)(OHgCl)$ abgespalten. — Aus dem Ester $SP(OC_2H_5)_3$ und 2 Mol. $HgCl_2$ in Ä. bildet sich — unter Abspaltung von 1 Mol. C_2H_5Cl schon bei der Synthese — die Verb. $OP(SHgCl)(OC_2H_5)_2 \cdot HgCl_2$; dicke Prismen; F. 66°; spaltet bei 85° ein weiteres Mol. C_2H_5Cl ab. — Der *n-Propyl-* u. der *Isobutylester* bilden ölige Verbb. der Zus. $SP(OR)_3 \cdot 2HgCl_2$; der erste spaltet 1 Mol. Alkylhalogenid bei 80°, der zweite bei 92° ab. — Der Äthylester der Dithiophosphorsäure liefert ein öliges Prod., welches bei 70° 1 Mol. C_2H_5Cl abspaltet. — Der *Äthylester der Trithiophosphorsäure* bildet eine Verb. $SP(SC_2H_5)_2(OC_2H_5) \cdot 2HgCl_2$, Nadeln (aus A.); F. 81°; spaltet bei 82° 1 Mol. C_2H_5Cl ab. — Der *Äthylester der Tetrathiophosphorsäure* liefert eine kristallinische Verb. $SP(SC_2H_5)_3 \cdot 2HgCl_2$; F. 84°; scheidet kein C_2H_5Cl ab, sondern zerfällt beim Sieden in Lg. in die Komponenten.

Verbb. mit $FeCl_3$ und $FeBr_3$. Verb. $3SP(OCH_3)_3 \cdot 2FeCl_3$; gelbe Prismen (aus A.); F. 125°; zerfällt bei 126° unter Abspaltung von 3 Mol. CH_3Cl . — Verb. $3SP(OC_2H_5)_3 \cdot 2FeCl_3$; gelbe, hygroscopische Krystalle; gibt bei 90° 3 Mol. C_2H_5Cl ab. — Die Propyl- und Isobutylester der Mono- und auch die Äthylester der Di- und Trithiophosphorsäure bilden nicht krystallisierende Verbb. von derselben Zus.; sie geben sämtlich 3 Mol. RCl ab. — Alle Ester bilden auch Verbb. mit $FeBr_3$. Verb. $3SP(OCH_3)_3 \cdot 2FeBr_3$; rote Krystalle; F. 99°; spaltet bei 120° 3 Mol. CH_3Br ab. — Verb. $3SP(OC_2H_5)_3 \cdot 2PtCl_4$; orangegelbe Nadeln; F. 103°. — Der Methyl-ester der Monothiophosphorsäure gibt mit $AuCl_3$ eine kristallinische Verb. vom F. 110°. — Verbb. mit $AgNO_3$. Aus dem Ester $SP(OCH_3)_3$ und festem $AgNO_3$ bildet sich das Salz $OP(SAg)(OCH_3)_3$ und Methylnitrat. — Der Äthylester löst 1 Mol. $AgNO_3$ zu einer öligen Verb. $SP(OC_2H_5)_3 \cdot AgNO_3$, welche bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erhitzen rascher in den *Ester der Salpetersäure*, Äthylnitrat u. das Salz $OPSAg(OC_2H_5)_2$ vom F. 82° zerfällt. Verbb. mit ähnlichen Eigenschaften bilden Propyl- und Isobutylester. Der Phenylester reagiert mit $AgNO_3$ unter B. des Salzes $OP(SAg)(OC_6H_5)_2$ und von *o-Nitrophenol*; letzteres erscheint als Isomerisationsprod. des beim Zerfall der Komplexverbb. entstandenen *Phenylnitrats*. — Verbb. mit $AgNO_2$. $AgNO_2$ reagiert wie $AgNO_3$, es bildet sich ein Ag -Salz der-

selben Konstitution und ein *Ester der salpetrigen Säure*. — Verb. mit HgJ_2 . Diese Komplexverb. bilden sich nicht beim gleichzeitigen Lösen der Komponenten; sie zerfallen beim Kochen restlos in ihre Komponenten; bei hoher Temp. zers. sie sich vollständig, ohne aber RJ abzuspalten. Sie haben eine andere Struktur als die anderen Komplexverb. Beim Erhitzen von 1 Mol. $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ mit 2 Mol. HgJ_2 bis 180° verbinden sich wahrscheinlich beide Substanzen, dann findet wohl Spaltung des Komplexsalzes in $\text{OP}(\text{SHgJ})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{HgJ}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. endlich eine neue Rk. zwischen diesen Spaltstücken statt, welche zu einer Verb. $\text{OP}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$ führt. Diese Verb. entsteht leicht aus den Komponenten. — Ähnliche Verb. bilden die Ester der Di- und Trithiophosphorsäure. — Reaktion mit NH_3 . Der Ester $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ gibt mit in wasserfreiem A. gelöstem trockenem NH_3 bei 120° nach 3 Tagen Äthylamin und die Verb. $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ [letztere aus $\text{OP}(\text{SNH}_4)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 - \text{H}_2\text{S}$ entstanden]. Der Isobutylester liefert Isobutylamin (*B. von Aminen*).

IV. Die Verseifung der Thiophosphorsäureester. Bei der Einw. von SPCl_3 auf eine Alkoholatlsg. entsteht außer neutralem Ester immer eine gewisse Menge Na-Salz; stellt man aus letzterem auf die übliche Weise das Silbersalz dar, so bildet sich das gleiche Salz, welches auch beim Zerfall der entsprechenden Komplexverb. $\text{SP}(\text{OR})_3\text{AgNO}_3$ entsteht. Dieses Ag-Salz ist aber isomer gebaut, $\text{OP}(\text{SAg})(\text{OR})_2$ (vgl. unten). Da anzunehmen ist, daß das Ag-Salz wie das Na-Salz konstituiert ist, so ist die Wrkg. der Alkoholate derjenigen der Metallsalze analog. Die Ester dürften also auch mit den Alkoholaten unbeständige Komplexverb. bilden, welche bei ihrem Zerfall dann Ester und isomere Salze bilden. Ganz ebenso reagieren mit den Estern NaOH , NaSC_2H_5 und Na in alkoh. Lsg. Man erhält Salze der Formel $\text{OP}(\text{SNa})(\text{OR})_2$, welche zumeist wl. in W., ll. in A. und Ä. sind. Bei Einw. von NaOH und NaOR auf die Ester der Di-, Tri- und Tetrathio-phosphorsäure wird Mercaptan oder Sulfid abgespalten, und es resultiert ein Na-Salz mit geringerem S-Gehalt im Estermolekül. Äthylmercaptid führt dagegen zur B. der Salze $\text{OP}(\text{SNa})(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und $\text{OP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2(\text{SNa})$ [ein Salz von ähnlichem Bau entsteht auch durch Einw. von NaOC_2H_5 auf den Ester $\text{SP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$]. Wss. NH_3 wirkt auf die Ester wie die Alkalien; es werden isomere Salze gebildet; diese liefern beim Erhitzen mit trockenem Ä. und A. Amide der Orthophosphorsäure unter Abspaltung von H_2S .

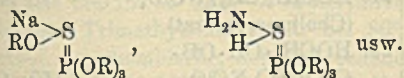
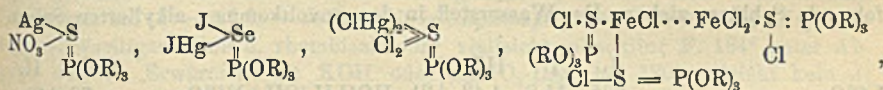
V. Darstellung der isomeren Ester der Thiophosphorsäuren. Daß in den oben beschriebenen Fällen eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, wird durch den Übergang von den Salzen (Ag-Salzen) zu den entsprechenden Estern (mittels Alkyljodiden bei niederer Temp.) erwiesen (vgl. Tabelle S. 1362). Die Isoverb. haben ein höheres spezifisches Gewicht und einen höheren Kp. Durch W. werden diese Ester langsam unter Abspaltung von Mercaptanen zers. Die Isomeren sind unfähig, Komplexverb. der beschriebenen Art zu bilden. Mit HgJ_2 liefern alle die oben erwähnten Verb.

Ester der Selenphosphorsäure. Diese werden durch Anlagerung von molekularem Selen an die entsprechenden Ester der phosphorigen Säure dargestellt, wobei viel Wärme frei wird. — Ester $\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3$; in W. unl. Fl.; $\text{Kp.}_{10} 95^\circ$; $\text{D.}_0 1,5387$. — Ester $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Kp.}_{10} 117^\circ$; $\text{D.}_0 1,3189$. — Verb. $\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HgCl}_2$, ölig, spaltet 1 Mol. CH_3Cl bei 50° , Verb. $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bei 54° ab. Im Gegensatz zu den Thiophosphorsäureestern liefern diese Ester leicht Komplexverb. mit HgJ_2 . Verb. $\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HgJ}_2$ schm. bei 66° und isomerisiert sich dabei zur Verb. $\text{OP}(\text{SeCH}_3)(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{HgJ}_2$. — Verb. $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgJ}_2$, gelbe Prismen; F. 32° ; isomerisiert sich bei 78° zu einer Verb. $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgJ}_2$ vom F. 95° , welche auch aus den Komponenten leicht zu erhalten ist. An dieser Verb. wurde der Mechanismus der Isomerisation der Komplexverb.

aufgeklärt. Erhitzt man die Verb. $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgJ}_2$ im Vakuum, so erhält man außer dem Isomeren noch ein Salz von der Zus. $\text{OP}(\text{SeHgJ})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und ein Teil von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ verflüchtigt sich. Bei Einw. von Äthyljodid auf das entstandene Salz bildet sich zuerst wohl ein isomeres Ester und HgJ_2 , und diese verbinden sich zu der theoretischen Menge der Komplexverb. $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgJ}_2$. — $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bildet unter Einw. von NaSC_2H_5 das Salz $\text{OP}(\text{SeNa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vom F. 196° . Das wenig beständige Bleisalz dieser S. bildet mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ den Ester $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vom Kp.₂₀ 140° und D.₀ 1,3593.

VII. Isomerisation der Ester vom Typus $\text{SP}(\text{OR})(\text{XR})_2$. Die Einw. von Alkyljodiden auf Thiophosphorsäureester führt nach längerer Zeit und bei erhöhter Temp. zu einer Isomerisation der Ester. Dieser Vorgang wird jedoch getrübt durch eine sekundäre Rk. zwischen dem entstandenen Isomeren und dem Jodid, wobei Jodsulfine und freie SS. von isomeren Bau entstehen. Je höher das Gewicht des KW-stoffradikals im Ester ist, desto langsamer und bei desto höherer Temp. geht die Isomerisation vor sich. Auch hier darf man annehmen, z. B. bei der Umwandlung des Äthylesters $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ mit viel Isobutyljodid in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und den Ester $\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, daß Isobutyljodid sich mit dem Äthylester zu einer unbeständigen Komplexverb. verbindet, die nach der allgemeinen Regel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und den isobutylhaltigen Ester zerfällt.

VIII. Schlußbetrachtungen. Da die für die Thiophosphorsäureester charakteristischen Rkk. den Orthophosphorsäureestern nicht eigentümlich sind, so ist die Ursache derselben wohl im Vorhandensein des zweiwertigen, doppelt an P gebundenen Schwefelatoms zu erblicken. Die Komplexverb. werden wahrscheinlich durch Sättigung einer oder zweier Paare freier Affinitäten des Schwefels (u. auch des Selen) der Thio- u. Selenphosphorsäureester gebildet. Andererseits verbinden sich mit den Estern solche Substanzen, welche leicht in zwei ionenartige Teile dissoziieren, wobei jeder Teil für sich eine Affinität des Schwefels sättigt. Die Verb. können die nachstehende Konstitution haben:



Dieser Verlauf der Dissoziation der Salze und ihre Bindung mit dem Schwefel des Esters wird

durch die Zersetzungsprodukte dieser Komplexverbindungen (Abspaltung der anionenartigen Teile als RNO_3 , RJ , RCl , RNH_2 , R_2O usw.) bewiesen; Metalle, Wasserstoff, Salzrest und andere den Kationen entsprechende Salzteile bleiben immer an den Schwefel des Esters gebunden. Die Abspaltung erfolgt anscheinend nicht direkt, sondern nach einem bei bestimmter Temp. erfolgenden Übergang der Komplexverb. in eine tautomere Form, wobei der dem Anion entsprechende angelagerte Teil sich unmittelbar mit dem Phosphor verbindet. So geht $\text{NO}_3 > \text{S} = \text{P}(\text{OR})_3$ in $\text{Ag} - \text{S} - \text{P}(\text{NO}_3)(\text{OR})_3$ über. Die Derivate des fünfwertigen P, dessen sämtliche Affinitäten durch fünf komplizierte Gruppen gesättigt sind, sind nicht existenzfähig und gehen unter Beibehaltung von nur vier Gruppen in Verb. mit einer Doppelbindung über. Die Verb. $\text{Ag} - \text{S} - \text{P}(\text{NO}_3)(\text{OR})_3$ spaltet 1 Mol. RNO_3 ab und geht in das Salz der isomeren S. $(\text{AgS})\text{PO}(\text{OR})_3$ über. — Analog könnte sich mit Na-Äthylat eine unbeständige Komplexverb. $\text{Na} > \text{S} = \text{P}(\text{OR})_2(\text{SR})$ bilden, welche sofort

in die tautomere Form $\text{NaS} - \text{P}(\text{OR})(\text{OR})_2\text{SR}$ übergeht. Da die Gruppe SR nicht so fest wie OR an P gebunden ist, liefert sie das Material für das sich abspaltende

R₃S, wodurch eine intramolekulare Umlagerung zustande kommt. Darin besteht der Bildungsmechanismus der isomeren Verbb.

Möglicherweise können die Rkk. der Thiokohensäureester von denselben Ursachen abhängen u. auf dieselbe Weise erklärt werden wie die der Thiophosphorsäureester. (Mem. de l'Institut agron. et forest. à Nowo Alexandria 1911. 1—148; Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 746—60. 4/12. 1911. Chem. Lab. d. landwirtschaftl. Inst. Nowo Alexandria.)

BLOCH.

K. A. Hofmann, Kurt Höbold und Fritz Quoos, Ammonium- und Sulfoniumperchlorate, Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1766; C. 1911. II. 669.) Vff. befassen sich in vorliegender Mitteilung mit den einfacheren und deshalb für die Frage nach den Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution wichtigeren Ammonium- und Sulfoniumperchloraten, für die Isomeren wegfallen. — Die zu den Vergleichen herangezogene molekulare Verdünnung gibt die Anzahl der Gramme W. an, die auf 1 g-Mol. des Salzes in der gesättigten Lsg. treffen, und zwar bei +15° (vgl. in der Tabelle Reihe I.); die Reihe II. enthält die Angabe über die Löslichkeit, nämlich über die Zahl der in 10 kg W. gel. g-Mol. Da nun die Salzmoleküle ähnlich weitgehend elektrolytisch gespalten sind, wie KCl, so läßt sich bei den weniger l. Salzen mit erster Annäherung die Konzentration des nicht dissoziierten Salzes berechnen; diese Werte, also die Zahl der nicht dissoziierten Moleküle der gel. Substanz in 10 kg W., die sich mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befinden, finden sich in Reihe III. Da nun die Sättigung der Lsg. dann erreicht wird, wenn die Lösungstension des Bodenkörpers gleich dem osmotischen Druck der nicht dissoziierten gel. Moleküle geworden ist, dieser osmotische Druck aber proportional der Konzentration dieser Moleküle ist, bieten die Zahlen der dritten Reihe ein Maß für die Lösungstension der betreffenden Salze; für die ll. Salze gelten diese Voraussetzungen wegen der hohen Konzentrationen nicht mehr. — Aus der Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Der Wasserstoff in den unvollkommen alkylierten Salzen

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
1. NH ₄ ClO ₄	635	15,8	4,42	21. HOC ₂ H ₄ (CH ₃) ₃ NClO ₄	70	143	—
2. CH ₃ NH ₃ ClO ₄	120	84	—	(Cholinperchlorat)			
3. (CH ₃) ₂ NH ₂ ClO ₄	70	143	—	22. HOCH ₂ ·CH·OH·			
4. C ₂ H ₅ NH ₃ ClO ₄	70	143	—	CH ₂ (CH ₃) ₃ NClO ₄	150	67	—
5. (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ClO ₄	115	87	—	23. NO ₃ C ₂ H ₄ (CH ₃) ₃ NClO ₄	40 000	0,25	0,025
6. (CH ₃) ₃ NHClO ₄	800	12,0	3,20	(Nitratocholinperchlorat)			
7. (CH ₃) ₄ NClO ₄	32 640	0,30	0,03	24. C ₈ H ₅ (CH ₃) ₃ NClO ₄	100	100	—
8. (C ₂ H ₅) ₃ NClO ₄	6 130	1,63	0,25	(Allyltrimethylum)			
9. C ₆ H ₅ (CH ₃) ₃ NClO ₄	1 315	7,54	1,80	25. C ₂ H ₄ (NH ₃ ClO ₄) ₂	200	50	—
10. JCH ₃ (CH ₃) ₃ NClO ₄	9 535	1,05	0,16	26. C ₂ H ₄ [(CH ₃) ₃ NClO ₄] ₂	28 700	0,34	0,034
11. C ₂ H ₅ (CH ₃) ₃ NClO ₄	1 710	5,84	1,34	27. C ₃ H ₆ (NH ₃ ClO ₄) ₂	unter 150	ca. 70	—
12. C ₃ H ₇ (CH ₃) ₃ NClO ₄	1 310	7,67	1,82	28. C ₃ H ₆ [(CH ₃) ₃ NClO ₄] ₂	23 500	0,42	0,04
13. C ₄ H ₉ (CH ₃) ₃ NClO ₄	5 810	1,71	0,26		I.	II.	
14. C ₅ H ₁₁ (CH ₃) ₃ NClO ₄	10 300	0,98	0,14	29. (CH ₃) ₃ SClO ₄	1 280	7,84	bei 16°
15. (CH ₃)(C ₂ H ₅) ₃ NClO ₄	915	10,9	2,75	30. C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ SClO ₄	840	11,91	„ 15°
16. (C ₂ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NClO ₄	3 090	3,23	0,60	31. C ₃ H ₇ (CH ₃) ₂ SClO ₄	1 700	5,90	„ 15°
17. (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NClO ₄	150	67	—	32. C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ SClO ₄	1 650	6,07	„ 15°
18. C ₂ H ₅ (CH ₃) ₃ NClO ₄	3 700	2,70	0,46	33. C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ SClO ₄	1 368	7,31	„ 18°
(Neurinperchlorat)				34. C ₂ H ₄ [(CH ₃) ₃ SClO ₄] ₂	2 360	4,23	„ 18°
19. BrC ₂ H ₄ (CH ₃) ₃ NClO ₄	7 680	1,30	0,20	35. C ₃ H ₆ [(CH ₃) ₂ SClO ₄] ₂	2 480	4,02	„ 18°
20. BrC ₂ H ₂ (CH ₃) ₃ NClO ₄	10 000	1,00	0,15				

erhöht die Löslichkeit. Die Ammoniumperchlorate mit gleichartigem symmetrischen Komplex M_2N , wo M sowohl H als auch Alkyl bedeuten soll, sind viel schwerer l., als ihre nächsten Verwandten mit verschiedenen Komponenten. Die Störung der Symmetrie des Komplexes äußert sich auch im Krystallhabitus, insofern als Äthyltrimethylium- und Methyltriäthyliumperchlorat, sowie Vinyltrimethyliumperchlorat sehr auffällige, ästige Verwachsungen zeigen. Andererseits prägt sich der Symmetriegrad des Basenkomplexes in der Beständigkeit gegen $KMnO_4$ aus. Bezüglich des speziellen Einflusses der substituierenden Gruppen sei auf die Ausführungen des Originals verwiesen. — Bei den Sulfinperchloraten (Nr. 29—35) finden sich ähnliche Verhältnisse wie bei den Ammoniumperchloraten. — Die krystallographischen Angaben in der folgenden speziellen Beschreibung der bisher unbekanntenen Ammonium- und Sulfonylperchlorate stammen von TANNHÄUSER.

Ammoniumperchlorat, viereckige Platten mit aufgesetzten Pyramiden, rhombisch (vgl. GROTH, Chem. Krystallographie II. 173) bipyramidal pseudokubisch; Löslichkeit bei $14,5^\circ$ 18,05, bei 18° 21,07 g. — *Trimethylammoniumperchlorat*, rhombische Platten, Löslichkeit bei 14° 18,2, bei 18° 23,85 g. — *Tetramethylammoniumperchlorat*, tetragonal (vgl. GROTH), ausgezeichnet pseudokubisch; Löslichkeit bei 15° 0,53, bei 18° 1,05 g. — *Äthyltrimethyliumperchlorat*, rhombische Platten, zeigt auffallende Neigung zu tannenbaumähnlichen Verwachsungen; Löslichkeit bei 15° 10,93 g. — *Propyltrimethyliumperchlorat*, rhombische Krystalle, meist tafelförmig, seltener prismatisch entwickelt von hoher Doppelbrechung und hohem Brechungsvermögen; F. 118° ; Löslichkeit $15^\circ = 15,43$. — *Allyltrimethyliumperchlorat*, fast rechteckige Platten; Löslichkeit $15^\circ = 200,5^\circ$; beginnt bei 90° zu schm. — *n-Butyltrimethyliumperchlorat*, fast rechteckige Platten, stark gestreift, rhombisch; Löslichkeit $15^\circ = 3,75$; F. gegen 186° . — *Amyltrimethyliumperchlorat*, rhombische Krystalle, tafelförmig, seltener prismatisch entwickelt, von hoher Doppelbrechung und starkem Brechungsvermögen; Löslichkeit $15^\circ = 2,75$. — *Phenyltrimethyliumperchlorat*, rhombische Krystalle, mehr prismatisch entwickelt als die vorhergehenden; F. 175° unter Grünfärbung; Löslichkeit bei $15^\circ = 17,8$. — *Jodmethyltrimethyliumperchlorat*, tafelförmige Krystalle von sechseitigem Umriß, rhombisch oder vielleicht monoklin; F. 184° unter Abgabe von J; Erwärmen mit KOH oder $AgNO_3$ -Lsg. bei 130° entzieht kein J; Löslichkeit bei $15^\circ = 3,14$. — *Glycerintrimethyliumperchlorat*, B. aus α -Monochlorhydrin und Trimethylamin in A. bei 80° und Umkrystallisieren des Perchlorats aus absol. A.; rhombische, doppeltbrechende Krystalle, beginnt bei 86° zu sintern; Löslichkeit bei 14° 143,9 g. — *Tetraäthylumperchlorat*, sechsseitig begrenzte, wahrscheinlich rhombische Platten; bleibt bei 280° beständig; Löslichkeit bei $15^\circ = 3,75$ g. — *Methyltriäthylumperchlorat*, rhombische Platten, auffallend tannenzweigartig gruppiert; bleibt bis 280° beständig; Löslichkeit bei $15^\circ = 23,63$. — *Propyltriäthylumperchlorat*, schwach doppeltbrechende, vierseitige Prismen, schm. gegen 275° ; Löslichkeit bei $15^\circ = 7,90$ g. — *Diäthylidimethylumperchlorat*, B. durch schrittweise Äthylierung von Dimethylamin; sll. in W.; Löslichkeit bei $18^\circ = 130,3$ g; krystallographisch dem vorausgehenden ähnlich. — *Äthylendiaminperchlorat*, tafelförmig entwickelt, deutlich zweiachsig, orientierte Auslöschung, rhombisch, ist bis 280° noch beständig; Löslichkeit bei $17^\circ = 132$ g; reduziert $KMnO_4$ - $NaHCO_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — *Äthylendistrimethylumperchlorat*, B. aus Trimethylamin im Überschuß und Äthylbromid in absol. A. bei 80° neben Bromäthyltrimethyliumperchlorat; rhombische Tafeln, oftmals ästig gereiht; Löslichkeit bei $16,1^\circ = 1,204$ g; reduziert $KMnO_4$ - $NaHCO_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp.

Trimethylendistrimethylumperchlorat (die folgenden Teile wurden von Quoos bearbeitet), B. aus Trimethylenbromid und 33% ig. alkoh. Trimethylaminlsg. bei 80° ; doppeltbrechende Blätter, zu blumenartigen Gebilden gruppiert; fällt aus $KMnO_4$ - $NaHCO_3$ -Lsg. Braunstein; bleibt bis 250° beständig; Löslichkeit bei $14^\circ = 1,52$ g.

— *Trimethylsulfiperchlorat*, Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, bei schneller Abscheidung Platten, die öfters gerippartig verwachsen; rhombisch; F. oberhalb 267°, Löslichkeit bei 16,5° = 13,84 g; reduziert nicht $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — *Äthylindimethylsulfiperchlorat*, rhombische Platten, bei rascher Abkühlung sägeförmige Verwachsungen; Löslichkeit bei 15,2° = 22,31 g, bei 15,0° 22,63 g; reduziert $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — *Propyldimethylsulfiperchlorat*, dem vorigen ähnlich; Löslichkeit bei 15° = 12,04 g. — *n-Butyldimethylsulfiperchlorat*, kryst. ähnlich; Löslichkeit bei 15° = 13,24 g; die beiden letzten reduzieren $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ -Lsg. nur sehr langsam. — *Äthylendimethylsulfiperchlorat*, B. aus Methylsulfid mit überschüssigem Äthylenbromid in Ggw. von wenig Quecksilberchlorid bei 90°; rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen, tannenzweigartig verwachsen; F. gegen 250°; Löslichkeit bei 15° = 12,22 g, bei 18° = 14,86 g; reduziert $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ -Lsg., desgleichen eine mit Überchlorsäure angesäuerte KMnO_4 -Lsg. — *Vinyldimethylsulfiperchlorat*, B. aus Methylsulfid und Äthylenchlorhydrin in Ggw. von HgCl_2 bei 80° neben Oxyäthylindimethylsulfiperchlorat (zerfließlicher Sirup); schiefwinklig, ästig verwachsene Platten; Löslichkeit bei 18° = 13,75 g; entfärbt KMnO_4 in Ggw. von NaHCO_3 oder HClO_4 allmählich. — *Trimethylendimethylsulfiperchlorat*, B. aus Trimethylenbromid und Methylsulfid bei 80°; schiefl auslöschende Platten, federförmig verwachsen, aus W.; reduziert allmählich $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ -Lsg.; Löslichkeit bei 12° = 11,44, bei 18° = 14,68 g. (LIEBIGS Ann. 386. 304—17. 16/1. 1912. [31/10. 1911.] Berlin. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Artur Bygdén, *Über einige neue Siliciumkohlenwasserstoffe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2640; C. 1911. II. 1430.) Tetraalkylsilicane. *Triäthyl-n-propylsilican*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)$; man setzt die Lsg. von n-Propylsiliciumchlorid, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{-SiCl}_3$, in Ä. langsam unter Kühlung zur äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid; die Isolierung geschieht, wie früher, durch Schütteln des Reaktionsprod. mit konz. H_2SO_4 , in welcher das Silican unl. ist; Kp._{781,4} 172,8—173,2° (korr.); D.¹⁵₄ 0,775. — *Triäthyl-n-butylsilican*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, wird analog der vorigen Verb. erhalten aus n-Butylsiliciumchlorid, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-SiCl}_3$, und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$; Kp._{782,2} 190,6—191,6° (korr.); D.¹⁵₄ 0,782; unl. in konz. H_2SO_4 . — *Triäthylisobutylsilican*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)$; Kp.₇₈₃ 187,0—187,2° (korr.); D.¹⁵₄ 0,784; unl. in H_2SO_4 . — *Triäthylisoamylsilican*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})$, aus iso- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-SiCl}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$; Kp._{787,3} 204,6—205,6° (korr.); D.¹⁵₄ 0,785.

Der dem Äthan entsprechende Siliciumwasserstoff wird zweckmäßig als Silicoäthan bezeichnet. *Hexamethylsiloäthan*, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$, aus Si_2Cl_6 und $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$ in Ä.; Kp._{756,9} 112—114° (korr.); F. 12,5—14°; unl. in konz. H_2SO_4 . — *Trialkylphenylsilicane*. Als Ausgangsmaterial diente *Phenylsiliciumtrichlorid*, das von LADENBURG durch Einw. von Quecksilberdiphenyl auf Siliciumtetrachlorid gewonnen wurde. Einfacher erhält man es unter Verwendung von Phenylmagnesiumbromid an Stelle von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; Kp._{740,4} 200,5—201,5° (korr.) (LADENBURG: 197°). — *Trimethylphenylsilican* (Trimethylsilylbenzol), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ u. $\text{CH}_3\text{-MgBr}$ in Ä.; Reinigung durch Dest. über Na; wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Fl. von eigentümlichem Geruch; Kp._{769,4} 171,5—171,7° (korr.); D.¹⁵₄ 0,873. — *Dimethyläthylphenylsilican*, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (nicht ganz rein); aus Phenyläthylsiliciumdichlorid u. $\text{CH}_3\text{-MgBr}$ in Ä.; Reinigung durch Dest. über Na; Kp._{758,7} 197,6—198,6° (korr.); D.¹⁵₄ 0,881. Das zur Darst. verwendete *Phenyläthylsiliciumdichlorid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$, läßt sich weder aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$, noch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiCl}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$ ganz rein gewinnen; Kp. 228—230° (korr.).

Triäthylphenylsilican, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$; Kp._{763,1} 238,2—238,4° (korr.) (LADENBURG: 230°); D.¹⁵₄ 0,894. — *Trimethylbenzylsilican*,

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$, durch Einw. von $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$ auf *Benzylsiliciumtrichlorid*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SiCl}_3$ (aus $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{MgCl}$ und SiCl_4 ; Kp. 106,5—107,5°); farblose Fl. von starkem, an Anisöl erinnernden Geruch; Kp._{759,5} 191,2—191,4° (korr.); D.¹⁵₄ 0,872. — Zu vier von den beschriebenen Siliciumkohlenwasserstoffen sind die Gegenstücke unter den KW-stoffen bekannt. Folgende Tabelle gibt eine vergleichende Übersicht der Kpp.₇₆₃:

$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	106,0°	113,0°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	168,2°	171,6°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	189,0°	198,0°	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	221,0°	238,3°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Bemerkenswert ist die relativ geringe Kp.-Erhöhung, welche die Substitution des quartären C-Atoms im tertiären Butylbenzol durch Si bewirkt, im Vergleich mit der ziemlich großen Kp.-Differenz bei den entsprechenden Triäthylderivaten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 707—13. 23/3. [22/2.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Spencer Umfreville Pickering, *Kupfersalze und ihr Verhalten gegen Alkalien.*

Daß bei der Einw. von Alkalien auf Kupfersalze organischer SS. nur dann komplexe Cu-Verbb. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1347; C. 1911. II. 852) entstehen, wenn die Säure alkoh. OH enthält, wird damit bewiesen, daß in 19 Fällen von hydroxylfreien SS. kein komplexes Salz, sondern nur basische Salze erhalten wurden. — *Kupferacetat*, Löslichkeit: 2,30 g Cu in 100 cem, wird durch KOH (bis zum Eintritt der alkal. Rk.) in ein hochbasisches Salz verwandelt. — *Kupferpropionat*, 3,81 g Cu in 100 cem, wird durch KOH in ein hochbasisches Salz verwandelt; aus der neutralen wss. Lsg. des Salzes scheidet sich das Salz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ ab, das bei 100° H_2O verliert. — *Kupferisobutyrat*, 0,30 g Cu in 100 cem, und *Kupferoleat*, unl., geben mit KOH $\text{Cu}(\text{OH})_2$. — *Kupferbutyrat*, 1,8 g Cu in 100 cem, gibt mit KOH bis zum Eintritt der alkal. Rk. $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$, 7 CuO. — *Kupfervalerat*, 0,012 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, 7 CuO. — *Kupferisovalerat*, 0,047 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$, 7 CuO. — *Kupfersuccinat*, 0,012 g Cu in 100 cem, gibt $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu}$, 7 CuO. — *Kupfermethylsuccinat*, grünlichblaue Kryställchen, bei 100° wasserfrei, 0,009 g Cu in 100 cem, gibt $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Cu}$, 7 CuO; ferner wurde $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, violettblaue Krystalle, bei 100° wasserfrei, durch W. zers. erhalten. — *Kupfermaleat*, $\text{Cu} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dunkelblaue, hexagonale Tafeln, wird bei 165 bis 170° unter fast vollständigem Verlust des W. purpurblau, 0,017 g Cu in 100 cem W., gibt mit KOH $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cu}$, 7 Cu₂O. $\text{CuH}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, hellblaue, tetraedrische Krystalle, verliert 4 H_2O bei 100°, den Rest bei 170°. — $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3$. Kupfermaleinsäures Kalium, $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2\text{CuK}_2$, CuO, ist wegen seiner großen Löslichkeit als komplex anzusehen, wird durch W. zers. — *Kupfertoluat*, 0,053 g Cu in 100 cem, gibt mit KOH $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$, 7 CuO. — *Kupferformat*, 1,73 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{CHO}_2)_2\text{Cu}$, 3 CuO. — *Kupferfumarat*, 0,003 g Cu in 100 cem, gibt $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cu}$, 3 CuO. — *Kupferaconitat*, $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, grünlichblauer Nd.; $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne, hexagonale Tafeln, verliert bei 165° 1 H_2O , 0,011 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Cu}_3$, 9 CuO; $\text{KCuC}_6\text{H}_3\text{O}_6$, blaue, wasserhaltige, rhombische Tafeln, enthält bei 100° ca. $\frac{1}{2}$ H_2O , das bei 150° fortgeht. — *Kupferbenzoat*, 0,18 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, 3 CuO. — *Kupfercinnamat*, 0,003 g Cu in 100 cem, gibt $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$, CuO. — *Kupferphthalat*, 0,03 g Cu in 100 cem gibt $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu}$, CuO. $4[\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2] + 7\text{H}_2\text{O}$, blaue, rhombische Krystalle, bei 155° wasserfrei. $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$ wird beim Waschen mit W. in das hellblaue, semikrystallinische, basische Salz $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{20}\text{Cu}_{17}\text{K}_8$, 3 CuO verwandelt.

Aus einer Lsg. von Kupfercarbonat in Glycerinsäure wird durch A. und Ä. das Salz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ gefällt, das praktisch unendlich l. ist und daher

komplex sein dürfte; beim Stehen seiner Lsg. scheidet sich langsam *Kupferglycerat*, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2$, in hellblauen Krystallen aus; beim Erhitzen der Lsg. entsteht ein hellblauer Nd. der Zus. $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Cu}]_3, \text{CuO}$; die Lsg. wird durch ca. 1 KOH für jedes Cu alkal., ohne daß eine Abscheidung erfolgt; aus der alkal. Lsg. wird durch A. eine blaue Emulsion gefällt, die nach dem Trocknen die Zus. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CuOH})\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2\text{K}$ hat und ein kupferglycerinsäures Kalium ist, das sich bei 135° zers. — *Kupfermalat* existiert wasserfrei und als $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu})_2 + \text{H}_2\text{O}$; aus seiner wss. Lsg. scheidet sich $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu})_4, \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ab; die wss. Lsg. wird ohne B. eines Nd. durch 1 KOH auf jedes Cu alkal., was auf die B. von $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2, \text{CuO}$ hinweist, das komplex ist und wasserfrei wie auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert erhalten wurde; überschüssiges KOH fällt aus der Lsg. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu}, 5\text{CuO}$. Aus der Mischung starker Lsgg. von Kupfermalat und CuSO_4 scheidet sich grünblaue Krystalle von $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu})_2, \text{CuO}, \text{CuSO}_4$ mit 14 oder $8\text{H}_2\text{O}$ ab. — Aus der frischen Lsg. von Kupfercarbonat in Citronensäure wird durch A. *Kupfercitrat* mit $2\text{H}_2\text{O}$ gefällt, das bei 150° wasserfrei wird; aus seiner Lsg. in W. scheiden sich grünblaue Nadeln des basischen Salzes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Cu}_3, \text{CuO}$ ab, das beim Kochen der ersten Lsg. als dunkelgrüner Nd. mit $5\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird, der bei 100° unter Verlust von $3\text{H}_2\text{O}$ lavendelblau wird; eins dieser Salze dürfte komplex sein; aus konz. wss. Lsg. des Kupfercitrats fällt 1,25 KOH einen Teil des Cu als olivgrünes Salz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Cu}_3, 6\text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O}$, Kupferorthocitrat. — Die wss. Lsg. des *Kupferlactats* wird durch 2 KOH alkal.; ein Teil des Cu fällt als $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}, 5\text{CuO}$ aus; festes Lactat löst sich in wss. KOH, wenn 0,8 KOH auf jedes Cu kommen; aus dieser Lsg. scheidet sich $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}, \text{CuO}$ ab.

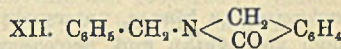
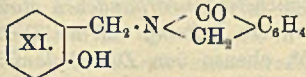
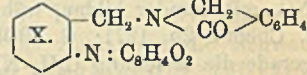
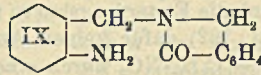
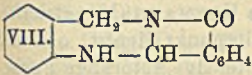
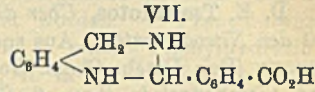
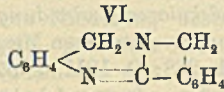
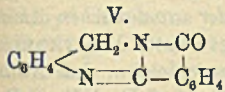
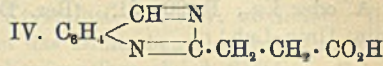
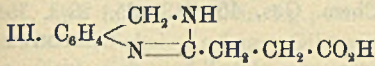
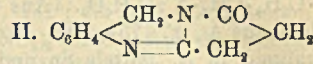
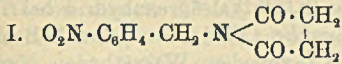
Kupfersalicylat, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet blaue Krystalle, kann aber auch in grünen, rechtwinkligen Tafeln erhalten werden; aus der alkoh. Lsg. dieses Salzes, die 4,7 g Cu in 100 cem enthält, scheidet sich das saure Salz $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}, \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{H}$ in dunkelgrünen Krystallen ab; viel W. fällt aus der alkoh. Lsg. $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}, 3\text{CuO}$, das auch bei der Zers. des aus festem Kupfersalicylat u. alkoh. KOH entstehenden kupfersalicylsäurem K, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}(\text{CO}_2\text{K})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, oder wasserfrei, durch W. erhalten wird. Das basische *Kupfergallat*, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3\text{Cu}, \text{CuO}$, gibt mit ca. 1,6 KOH alkal. Rk. u. löst sich dann vollständig. (Journ. Chem. Soc. London 101. 174–92. Februar. Herts. Harpenden.)

FRANZ.

S. Gabriel, *Reduktion von Acylderivaten des o-Nitrobenzylamins*. Die Reduktion formylierter Derivate des o-Nitrobenzylamins, bezw. der o-Nitrobenzylalkyl-(aryl)-amine gibt Dihydrochinazoline. Reduziert man andere Acylverb. der genannten Basen, so kann, wie WIDMAN an dem o-Nitrobenzylacetamid gezeigt hat, das zunächst gebildete n. Aminoderivat, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, von der vorhandenen HCl in drei verschiedene Prodd. verwandelt werden, nämlich zu o-Aminobenzylamin verseift, bezw. zu o-Acetaminobenzylanilin umgelagert, bezw. zu Methylphenyldihydrochinazolin anhydriert werden. Acylierte o-Nitrobenzylamine, welche von zweibasischen Säuren stammen und statt der beiden Aminwasserstoffe des o-Nitrobenzylamins einen zweiwertigen Rest $-\text{CO} \cdot \text{X} \cdot \text{CO}-$ enthalten, schließen sich den Formylverb. insofern an, als bei der Reduktion Dihydrochinazolinderivate entstehen.

o-Nitrobenzylsuccinimid (I). Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Succinimid mit o-Nitrobenzylchlorid und alkoh. Na-Alkoholat. Blätter, F. 130° . — *Oxotrimethylendihydrochinazolin* (II). Aus der Nitroverb. mittels SnCl_2 und rauchender HCl. Nadeln (aus W.), schm. bei $183-184^\circ$ zu einer tiefrotbraunen Fl.; ist im Vakuum unzers. destillierbar; ll. in sehr verd. HCl. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$. Blättchen. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{J}$. Nadeln aus A. — *Dihydrochinazolinsäure* (III). Beim Kochen der eben beschriebenen Verb. mit Barytsg. Rhombische Tafeln aus

W., F. 221—223° (Zers.), regeneriert bei der Dest. in Vakuum das Anhydrid. — $C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Schuppen aus absol. A., sintert um 200—220° zusammen, wird gegen 240° zu einer schwarzen M. — $Ba(C_{11}H_{11}O_2N_2) + H_2O$. Vierseitige Blättchen. — *Chinazolinspropionsäure* (IV.). Aus der Dihydrosäure in KOH mittels Ferricyankalium. Nadeln (aus NH_3 mittels Essigsäure), schm. bei 215—217° zu einer dunklen Fl., ll. in Alkalien und verd. SS.



o-Benzoylendihydrochinazolin (V.). Aus *o*-Nitrobenzylphthalimid in h. Eg. mittels $SnCl_2 +$ rauchender HCl. Gelbliche Nadeln aus A., F. 182—183°, l. in sehr verd., h. HCl. — $C_{30}H_{22}O_2N_4SnCl_6$. Gelbe Krystalle. — *Dihydrochinazolinsbenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Das Ba-Salz dieser S. entsteht beim Kochen des Benzoylendihydrochinazolins mit Barytflg. Das salzsaure Salz der S. wird erhalten, wenn man das Benzoylendihydrochinazolin mit KOH digeriert u. dann HCl hinzufügt. Die freie S. ist bisher nicht gewonnen worden, da sie sehr leicht den Benzoylenkörper zurückbildet. — $C_{15}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln, zersetzt sich von ca. 220° an. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — *Chinazolinsbenzoesäure*, $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Aus dem Benzoylenkörper in KOH mittels Ferricyankalium. Nadeln und Tafeln aus Eg., F. 208—209°, ll. in NH_3 und HCl. — *o*-Benzoylendihydrochinazolin (VI.). Bei der Reduktion des Stannidoppelsalzes des Benzoylendihydrochinazolins mit Sn u. HCl oder aus dem *o*-Nitrobenzylphthalimid in h. Eg. mittels rauchender HCl und Sn auf dem Wasserbade. Gelbliche, rhombische Tafeln aus 50%ig. A.; färbt sich bei 130° rot, beginnt bei 155° zu sintern, ist bei 162—164° zu einer tiefroten Fl. geschmolzen, ist im Vakuum sublimierbar, bezw. destillierbar. — $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Schuppen, zers. sich von 230° an. — $(C_{16}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$. Rehfarbene Krystalle. — *Tetrahydrochinazolinsbenzoesäure*, $C_{15}H_{14}O_2N_2 + H_2O$ (VII.). Aus dem Benzoylendihydrochinazolin in KOH mittels Na-Amalgam. Rhomboederähnliche, schwach gelbliche Krystalle aus NH_3 mittels Essigsäure, sintert von ca. 137—140° zu einer gelben, undurchsichtigen M. zusammen, die erst gegen 205—206° völlig schm., l. in HCl, fixen Alkalien und überschüssigem NH_3 . — *Benzoylentetrahydrochinazolin* (VIII.). Aus der Tetrahydrochinazolinsbenzoesäure beim Erhitzen auf 100° oder bei der Dest. im Vakuum. Nadeln aus A., F. 216—218°. — *o*-Aminobenzylphthalimidin (IX.). Beim Kochen der eben beschriebenen Verb. mit HJ (Kp. 127°). Rhomboedrische Tafeln oder Stäbchen aus A., F. 153—154°; zers. sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Rotfärbung; destilliert unzers. im Vakuum; gibt beim Erhitzen mit konz. HJ oder mit rauchender HCl im Rohr auf 165—170° das Benzoylendihydrochinazolin. — HJ-Salz. Nadeln wl. — $(C_{15}H_{14}O_2N_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$.

Gelbe Stäbchen, zers. sich gegen 212—216°. — *o*-Phthalimidobenzylphthalimidin (X.). Aus dem Aminobenzylphthalimidin und Phthalsäureanhydrid bei 170°. Vierseitige Tafeln und Schuppen aus A., F. 204—205°. — *Salicylphthalimidin* (XI.). Aus dem Aminobenzylphthalimidin in verd. H_2SO_4 mittels $NaNO_2$ in W. unter Kühlung oder aus dem Salicylphthalimid in A. mittels Sn und rauchender HCl auf dem Wasserbade. Rhombische Tafeln aus A., F. 159—160°. — *Salicylphthalimid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$. Aus dem Salicylamin u. Phthalsäureanhydrid bei 170°. Nadeln aus A., F. 175—176°. — *N-Benzylphthalimidin* (XII.). Aus dem N-Benzylphthalimid in A. mittels Sn und rauchender HCl auf dem Wasserbade. Nadeln aus A. oder Lg., F. 90—91°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 713—25. 23/3. [5/3.] Berlin. Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

D. E. Tsakalotos, *Über die molekularen Verbindungen der aromatischen Amine mit den Nitroderivaten*. Aus spektrophotometrischen Messungen hatte J. OSTROMISSENSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 268; C. 1911. I. 859) geschlossen, daß Anilin und Nitrobenzol in ihren fl. Gemischen eine molekulare Verb. $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$ miteinander bilden, während die Erstarrungskurve von KREMANN (Monatshefte f. Chemie 25. 1271; C. 1905. I. 162) dafür keinen Anhaltspunkt liefert, obwohl gerade die Mischung $C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NO_2$ durch eine intensive rotorange Farbe ausgezeichnet ist. Um in dem fl. Gemisch die möglicherweise vorhandenen Molekularverb. nachweisen zu können, untersucht Vf. die innere Reibung und die Dichte der Mischungen von Anilin und Nitrobenzol bei 25°, ebenso von Dimethylanilin und Nitrobenzol. Indessen deutet der normale Verlauf der entsprechenden Kurven nicht auf die Existenz von Verb. hin. Die Best. der FF. des Systems α -Mononitronaphthalin und α -Naphthylamin, das ebenfalls durch das Auftreten eines Maximums der Färbung ausgezeichnet ist, ergab eine einfache Schmelzkurve mit einem Eutektikum von 16,1° und 52% α -Naphthylamin. Verb. schieden sich nicht aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 284—88. 20/3. [3/2.] Chem. Lab. d. Univ. Athen.)
MEYER.

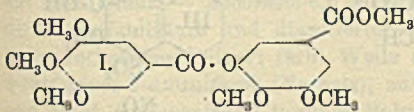
B. Luther und A. Leubner, *Über die Dissoziation von Chinhydron in wässriger Lösung*. Die Vf. bestimmten zunächst die „analytische Löslichkeit“ des Chinhydrons u. des Chinons in W. von 25° u. fanden für ersteres 0,018, für letzteres 1,265 Mol/Liter. Die gelöste Substanz wurde jodometrisch bestimmt. Dann wurde die Löslichkeit von Chinhydron in Hydrochinonlsg. u. in Chinonlsg. bestimmt. Die Verss. zeigen, daß die Dissoziation des gelösten Chinhydrons zwar sehr groß, aber immerhin nicht ganz vollständig ist. Eine bei 25,1° $\pm 0,1$ ° gesättigte Chinhydronlsg. enthält 1,3 Millimol undissoziiertes Chinhydron und je 16,97 Millimol freies Chinon und Hydrochinon pro Liter. Von dem im ganzen in Lsg. gegangenen Chinhydron sind also ca. 93% in seine Komponenten gespalten. Die Dissoziationskonstante $\frac{(\text{Chinon})(\text{Hydrochinon})}{(\text{Chinhydron})}$ ist bei 25,1° etwa 0,23. Schließlich wurde die jodometrische Best. des Chinons auf ihre Genauigkeit geprüft. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 314—21. 26/2. [Jan.] Dresden. Wiss. phot. Inst. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

Siegfried Reich, *Über den 2,6-Dinitrobenzaldehyd*. (Mit J. Pinczewski.) Zwecks Unterss. über sterische Hinderung ist der 2,6-Dinitrobenzaldehyd dargestellt worden. — 2,6-Dinitrobenzylbromid, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2Br$. Aus 2,6-Dinitrotoluol und Br im Rohr bei 140—150°. Schwach bräunliche Krystalle aus A. oder Ä., F. 81°; ll.; kondensiert sich mit aromatischen Aminen unter Austritt von HBr und B. krystallinischer Prodd. Beim Kochen mit alkoh. KJ wird das Br durch J ersetzt. — 2,6-Dinitrobenzylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Bromid und

Anilin in A. Gelbrote Nadeln aus A., F. 108°; l. in konz. HCl; färbt sich am Licht dunkelrot. — *Verb.* $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus dem Bromid u. p-Anisidin. Hellrote Nadeln aus A., F. 119°. — *Verb.* $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Mittels Anthranilsäure dargestellt. Gelbe Nadeln, F. 199°. — *2,6-Dinitrobenzalanilin*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Aus dem Dinitrobenzylanilin in Aceton mittels $KMnO_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 131°; ll. in A., Ä., Aceton und Bzl., wl. in Lg. — *2,6-Dinitrobenzaldehyd*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CHO$. Aus der Benzalverb. mittels verd. H_2SO_4 . Blättchen aus Essigsäure, F. 123°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf., zwl. in CS_2 , swl. in Lg.; zll. in W. Krystallisiert aus W. in Nadeln. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt mit Anilin das Dinitrobenzalanilin. Die Acetonlsg. färbt sich auf Zusatz von verd. Alkalien vorübergehend tiefblau. Bei dem Aldehyd ist keine sterische Hinderung beobachtet worden. — *Phenylhydrazon*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Aldehyd in A. mittels Phenylhydrazin in Essigsäure. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 159°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf., unl. in Lg. und CS_2 . — *Oxim*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Aus dem Aldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 . Nadeln aus Bzl., F. 115°. — *2,6-Dinitrobenzonitril*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CN$. Beim Kochen des Oxims mit Acetanhydrid. Schwach bräunliche Nadeln, F. 145°. — *2,6-Dinitrozimtsäure*, $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Aus dem Aldehyd, Na-Acetat und Acetanhydrid bei 140–150°. Nadeln aus W., F. 181°; ll. in A. und Ä.; wl. in W. und Bzl., swl. in Chlf., unl. in Lg. Addiert kein Br. — *2,6-Dinitrozimtsäureäthylester*, $C_6H_5O_8N_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln aus Lg., F. 82°; addiert kein Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 804–9. 23/3. [28/2.] Genf. Anorg. u. org. Lab. d. Univ.)

SCHMMDT.

F. Manthner, *Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren*. Im Anschluß an die kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 140; C. 1911. II. 608) veröffentlichte Synthese des Penthamethyldigallussäuremethylesters hat Vf. jetzt die isomere Verb. I.



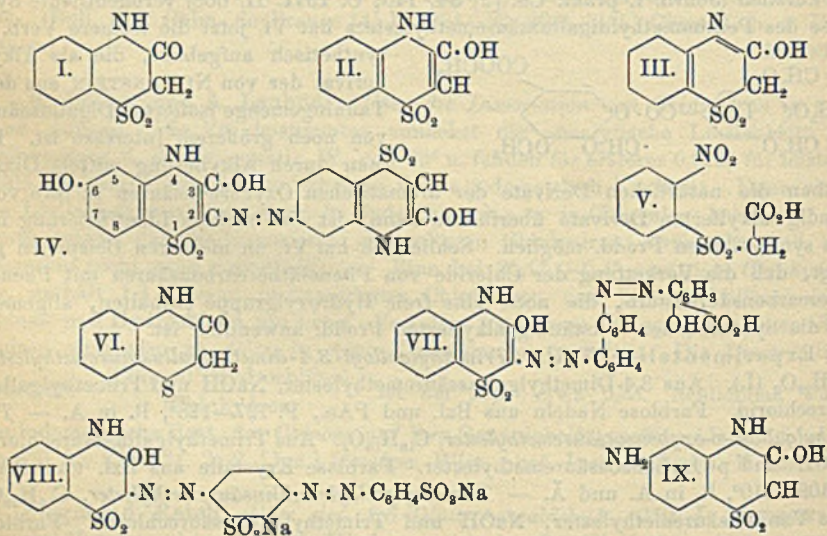
synthetisch aufgebaut, die als Alkylderivat der von NIERENSTEIN aus dem Tanningemenge isolierten Digallussäure von noch größerem Interesse ist. Da man durch Alkylierung mittels Diazo-

methan die natürlichen Derivate der aromatischen Oxy-carbonsäuren in ihre vollständig alkylierten Derivate überführen kann, ist eine sichere Identifizierung mit den synthetischen Prodd. möglich. Schließlich hat Vf. an mehreren Beispielen gezeigt, daß die Verkettung der Chloride von Phenoläthercarbonsäuren mit Phenoläthercarbonsäureestern, die noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, allgemein für die Synthese der vollständig alkylierten Prodd. anwendbar ist.

Experimenteller Teil. *Trimethylgalloyl-3,4-dimethylgallussäuremethylester*, $C_{18}H_{22}O_9$ (I). Aus 3,4-Dimethylgallussäuremethylester, NaOH und Trimethylgallussäurechlorid. Farblose Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 127–128°, ll. in A. — *Trimethylgalloyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Aus Trimethylgallussäurechlorid, NaOH und p-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Krystalle aus Bzl. und PAe., F. 109–110°, ll. in A. und Ä. — *Trimethylgalloylvanillinsäuremethylester*, $C_{19}H_{20}O_8$. Aus Vanillinsäuremethylester, NaOH und Trimethylgallussäurechlorid. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 131–132°, ll. in A., wl. in Ä. — *Anisoyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_6$. Aus Anissäurechlorid, NaOH und p-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 146–147°, ll. in A. — *Veratroylvanillinsäuremethylester*, $C_{17}H_{16}O_6$. Aus Vanillinsäuremethylester, NaOH und Veratrumssäurechlorid. Farblose Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 128–129°, ll. in A., wl. in Ä. — *Veratroyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Aus Veratrumssäurechlorid, NaOH

und p-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Bzl. und PAe., F. 148 bis 149°, ll. in A. und Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 308—14. 26/2. [3/2.] Budapest. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Claab, *Über Sulfazonfarbstoffe*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 380. 304; C. 1911. I. 1818.) Als Sulfazon bezeichnet der Vf. das Lactam der o-Aminobenzolsulfoessigsäure der Formel I., welches wohl richtiger durch die tautomeren Formeln II. und III. wiederzugeben ist. Verbb. mit einem Sulfurylradikal als Ringglied sind in der Chinolinreihe unbekannt. Das Sulfazon stellt das Ketoderivat eines solchen Sulfurylchinolins oder eines Benzosulfazins vor. — Im Sulfazon wirkt die Sulfurylgruppe offensichtlich aktivierend. Die Methylenwasserstoffe sind beweglich und zu den verschiedensten Austauschrrk. befähigt. — Während das dem Sulfazon analog gebaute Thiazon (worin an Stelle von SO₂ nur S) mit Diazoniumsalzen nicht kuppelt, entstehen aus dem Sulfazon in alkal. oder neutraler Lsg. momentan Azofarbstoffe. Diese „Sulfazonfarbstoffe“ unterscheiden sich von den analogen Azofarbstoffen durch ihre aparten Nuancen; je nach der aktiven Komponente sind Farbtöne von Gelb bis Bordeaux usw. zu erhalten. Gegenüber der normalen konjugierten Ringbindung bei den gewöhnlichen Azokomponenten weist das Sulfazon chinoide Bindungen auf, von denen der Hydrazoform der Farbstoffe wohl die der Formel III. zukommen dürfte. — Durch Einführung einer Aminogruppe wird das Sulfazon zu einer aktiven Kupplungskomponente umgewandelt. Die so gewonnenen Farbstoffe ziehen auf Baumwolle substantiv. Der Umstand, daß das Aminosulfazon sowohl diazotierbar, als auch kupplungsfähig ist, läßt die Möglichkeit von Dis-, Tris- und Tetrazofarbstoffen zu. Wird diazotierte Aminosulfazonlg. mit Alkali übersättigt, so kuppelt das Sulfazon in sich und es entsteht nach dem Verkochen der restlichen Diazogruppe ein saurer Wollfarbstoff (IV.) von gelbgrünbrauner Nuance.



Die Synthese des Sulfazons gelang weder durch Kondensation von o-Nitrobenzolsulfinsäure, bezw. deren Na-Salz, noch von o-Aminobenzolsulfinsäure mit Monochloressigsäure, auch nicht durch Einw. von o-Nitrobenzolsulfochlorid auf Natriummalonester. Bei der letzteren Rk. tritt der Sulforest zweimal in die Methylengruppe, und das Endprod. der Rk. ist Dinitrodiphenyldisulfomethan,

$C_6H_4(NO_2)_1 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_1$. Leicht gelingt die Synthese des Sulfazons aus *o*-Nitrothiophenol, das mit Monochloressigsäure Nitrophenylthioglykolsäure liefert, die sich sowohl zur Thionylverb., als auch zur Sulfonylverb. (V.) oxydieren läßt. Mit sauren Reduktionsmitteln behandelt, schließt sich der Ring glatt zum Sulfazon (I.). — In analoger Weise erhält man aus 1,3-Dinitro-4-thiophenol das braune *6-Aminosulfazon*.

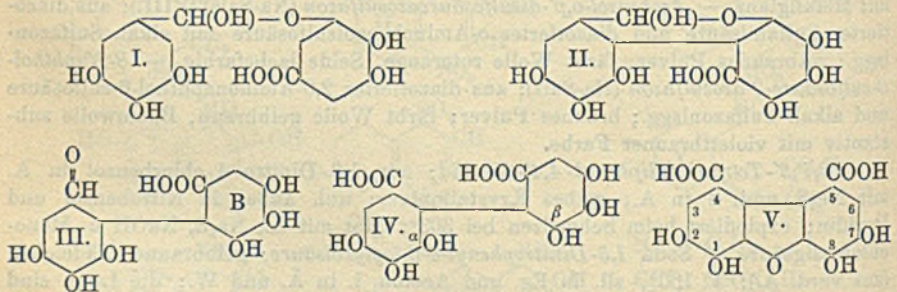
Experimenteller Teil. [*o*-Nitrophenyl]-thioglykolsäure, $C_{12}H_7O_4NS = C_6H_4(NO_2)_1 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus *o,o'*-Dinitrodiphenyldisulfid, A., Na_2S , NaOH und Monochloressigsäure + Na_2CO_3 ; gelbbraune, feine Nadelchen (aus verd. A.); F. 163 bis 164° ; sll. in Ä., l. in Eg., wl. in sd. Bzl., unl. in Lg.; l. in Soda mit gelber Farbe; zers. sich beim Erwärmen mit NaOH; gibt in Eg. mit 3%ig. H_2O_2 *o*-Nitrophenylthionyllessigsäure (*o*-Nitrophenylsulfoacessigsäure), $C_6H_4O_6NS = C_6H_4(NO_2)_1 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; schwach gelbe, harte Spieße; F. $185-186^\circ$ unter Zers.; ll. in Eg. u. h. Aceton, wl. in h. W. und A., unl. in Ä., Chlf. — *o*-Nitrophenylsulfoessigsäure, $C_6H_7O_6NS$ (V.); aus *o*-Nitrophenylthioglykolsäure in Eg. und Perhydrol auf dem Wasserbad; weiße Prismen (aus h. W.); F. 173—174; ll. in A. und Eg., wl. in Aceton, unl. in Ä. und Lg.; spaltet beim Erwärmen in verd. Lsg. CO_2 ab zum Methylsulfon. — Benzoketodihydro-1,4-thiazin, C_8H_7ONS (VI.); aus *o*-Nitrophenylthioglykolsäure mit Zinkstaub und Eg., Nadelchen (aus h. verd. Eg.); F. 176° . — Sulfazon, $C_8H_7O_3NS$ (I.); aus *o*-Nitrophenylsulfoessigsäure in h. 50%ig. Essigsäure und Zinkstaub; braune Nadelchen (aus verd. A.); F. $207-208^\circ$; ll. in Aceton und Essigsäure, swl. in Ä., unl. in Bzl., Lg. u. Chlf.; l. mit dunkelbrauner Farbe, unl. in Soda; $FeCl_3$ gibt keine Fällung. — 4-Diphenyldisazosalicylsäuresulfazon (VII.); aus diazotiertem Benzidin, Salicylsäure und alkal. Sulfazon; dunkelbraunes Pulver; l. in A. u. starker Lauge, wl. in h. W.; färbt aus 10%ig. Bade Baumwolle direkt hochleuchtend goldorange. — α -Naphthalin-5-sulfosäure-1-azosulfazon. Na-Salz; aus diazotierter α -Naphthylamin-5-sulfosäure (LAURENTScher S.) und Sulfazon in NaOH; dunkelbraunes, sll. Pulver; färbt Wolle hell- bis braungelb, Seide goldgelb mit Metallglanz. — Azobenzol-*o,p'*-disulfosäureazosulfazon (Na-Salz) (VIII.); aus diazotierter Sulfanilsäure und diazotierter *o*-Aminobenzolsulfosäure mit alkal. Sulfazonlsgg.; rotbraunes Pulver; färbt Wolle rotorange, Seide lachsfarbig. — 8-Naphthol-6-sulfosäure-2-azosulfazon (Na-Salz); aus diazotierter 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure und alkal. Sulfazonlsgg.; braunes Pulver; färbt Wolle gelbbraun, Baumwolle substantiv mit violettbrauner Farbe.

1,3,1',3'-Tetranitrodiphenyl-4,4'-disulfid; aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol in A. mit Na_2S und S in A.; gelbes Krystallpulver; unl. außer in Nitrobenzol und Pyridin; explodiert beim Schmelzen bei 303° ; gibt mit A., Na_2S , NaOH u. Monochloressigsäure + Soda 1,3-Dinitrophenyl-4-thioglykolsäure; gelbbraune Nadelchen (aus verd. A.); F. 160° ; sll. in Eg. und Aceton, l. in Ä. und W.; die Lsgg. sind braungelb gefärbt; gibt in Eg. mit Perhydrol auf dem Wasserbad 1,3-Dinitrophenyl-4-sulfoessigsäure; Pb-Salz derselben; gelbe Nadelchen (aus Eg.-Methylalkohol). — Die S. spaltet beim Erwärmen in verd. essigsaurer Lsg. CO_2 ab u. gibt Methyl-1,3-dinitrophenyl-4-sulfon, $C_6H_3(NO_2)_1(NO_2)_3(SO_3)_4 \cdot CH_3$; Stäbchen (aus Eg.); F. 185° ; ll. in Aceton, unl. in Ä. u. W. — 6-Aminosulfazon (IX.); aus 1,3-Dinitrophenyl-4-sulfoessigsäurem Blei mit Sn u. HCl; brauner Nd.; zers. sich bei 280° plötzlich; wl. in A., ll. in Alkalien mit brauner Farbe. — HCl-Salz; braune flache Prismen. — Die gelbe Diazolsg. kuppelt mit tetrazotierten Benzidin zu einem schwarzen Baumwollfarbstoff, der nochmals diazotiert und mit Naphthol gekuppelt einen kastanienbraunen Farbstoff liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 747—56. 23/3. [5/3.] Org. chem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

M. Nierenstein, Zur Konstitutionsfrage des Tannins. (VIII. Mitteilung.)

(VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628; C. 1910. I. 1604.) Vf. weist in vorliegender Arbeit nach, daß das von ihm früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122; C. 1909. I. 1558) dargestellte Oxydationsprod. des Leukotannins (Leukodigallussäure), das sog. Purpurotannin mit der 1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd-4,5-dicarbon-säure (V.) identisch ist. Das daraus bei der Zinkstaubdest. erhaltene, früher für Naphthalin angesprochene Prod. erwies sich als das von DOBBIE, FOX u. GAUGE (Journ. Chem. Soc. London 99. 683; C. 1911. II. 23) dargestellte Biphenylen. — Der Mechanismus der Pupurotanninbildung läßt sich folgendermaßen formulieren: Bei der Oxydation der Leukodigallussäure (I.) mit Kaliumpersulfat und H_2SO_4 in essigsaurer Lsg. findet, wie bei der Digallussäure, durch Oxydation Vereinigung der Kerne statt, wobei wahrscheinlich die Substanz II. als Zwischenprod. entsteht. Verss., die Gruppe $-CO-O-$ in der Ellagsäure, oder in der Luteosäure zu reduzieren, wobei im letzteren Fall die Verb. II. entstanden wäre, schlugen fehl; die *Luteosäure* lieferte mit Natriumamalgam nur *Pentaoxybiphenylmethyloid*. Die Oxydation von I. ist von einer Aufspaltung des reduzierten, inneren Anhydrids u. einer Drehung um 180° des mit B bezeichneten Kerns begleitet (vgl. Formel III.); dieser Umlagerung schließt sich eine Oxydation der Aldehydosäure III. zur Dicarbon-säure IV. an, aus der durch Wasserabspaltung zwischen den mit α und β bezeichneten Hydroxylen die Tetraoxybiphenylenoxyddicarbon-säure, das Purpurotannin V. hervorgeht. Die Drehung des Kerns B muß vor der Oxydation der Aldehydgruppe stattfinden, da sonst die so gebildete Dicarbon-säure über Luteosäure in Ellagsäure übergehen würde, was sich auch wahrscheinlich als Nebenreaktion abspielt, da neben Purpurotannin kleine Mengen Ellagsäure bei der Oxydation der Leukodigallussäure mittels Kaliumpersulfat entstehen (vgl. l. c.). — Am Schluß seiner Einleitung weist Vf. auf das zwischen den Oxydationsprodd. der Pyrokatechol- u. Pyrogallolgerbstoffe bestehende genetische Verhältnis hin. Die rote Farbe des Purpurotannins sowohl wie die des 1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyds ist vielleicht durch die peri-Stellung des Hydroxyls zum O des Furfuranringes zu erklären.



Experimenteller Teil. *Purpurotannin* (1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd-4,5-dicarbon-säure), $C_{14}H_8O_9$ (V.), B. aus Acetylleukodigallussäure in 15%ig. Essigsäure mit Kaliumpersulfat bei Siedetemp., Zusatz von H_2SO_4 (1:4) bei $40-45^\circ$ u. Erwärmen auf dem Wasserbade auf $55-60^\circ$; 0,5 g l. in 20–22 cem Chinolin; l. in Alkali mit roter Farbe, wird aus der alkal. Lsg. durch verd. S. als rotes Pulver gefällt; bleibt beim Kochen in $\frac{1}{1}$ -n. KOH unverändert. Chinolinsalz, $C_{14}H_8O_9 \cdot 2C_9H_7N$, tiefrote Nadeln. — *Purpurotannintetramethyläther*, $C_{14}H_8O_8(O \cdot CH_3)_4 + H_2O$, B. in sd. A. mit Dimethylsulfat u. KOH; gelblich gefärbte Nadeln, aus A., F. $242-244^\circ$ unter Aufschäumen und starker Zers.; 0,5 g l. in 200–215 cem absol. A., noch schwerer in Eg. und Pyridin; verliert das Krystallwasser bei 140° . Gibt in mit CO_2 gesättigter 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. bei Wasserbadtemp. das Na-Salz, $C_{18}H_{14}O_9Na_2$. — *Tetraacetylpurpurotannin*, $C_{14}H_8O_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$, B. mit Essigsäureanhydrid u. konz.

H_2SO_4 bei Siedetemp.; Würfel, aus Essigsäure + W. (8:1), F. 324–327° unter Gasentw. und starker Zers.; $C_{22}H_{14}O_{13}Na_2$: Würfel, aus W. — *Tetrabenzoylpurpuro-tannin*, $C_{14}H_2O_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_4$, B. in Chinolin u. Pyridin mit Benzoylchlorid; stark gelblich gefärbte Blättchen, aus Essigsäure, F. 279–281° (Zers.); in Chinolin allein, bei Abwesenheit von Pyridin, findet die Benzoylierung nicht statt.

1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd, $C_{12}H_8O_5$, B. aus Purpurotannin mit Piperidin im Rohr bei 180°; rote Nadeln, aus Nitrobenzol u. Eg., F. 334–338° unter starker Zers.; doch wurden auch FF. zwischen 329–338° beobachtet; l. in Chinolin und in einem größeren Überschub von Pyridin; löst sich in Alkali mit roter Farbe und gibt beim Ansäuern ein rotes, amorphes, heller als Purpurotannin gefärbtes Pulver; beim Erhitzen mit Chinolin im Rohr bleibt das Purpurotannin unverändert. — *Tetraacetyl-biphenylenoxyd*, $C_{20}H_{16}O_8$, B. aus Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 ; gelbliche Nadeln, aus viel A., F. 247–251; l. in Essigsäure, Chinolin, Pyridin. — *Biphenylenoxyd*, $C_{12}H_8O$, B. aus Purpurotannin mit HJ (D. 1,96) und rotem P im Rohr bei 180°; F. 85–86°. — *Biphenylen*, $C_{12}H_8$, B. aus Purpurotannin bei der Zinkstaubdest. im geschlossenen Rohr. *Biphenylenpykrat*: F. 151–152°. (LIEBIGS Ann. 386. 318–32. 16/1. 1912. [30/10. 1911.] Bristol. Biochem. Lab. der Univ.)
BUSCH.

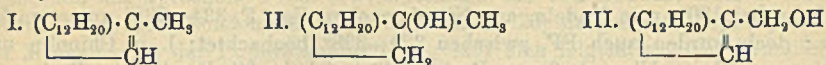
W. Borsche, *Über die Reduktion einiger mehrfach ungesättigter Säuren nach der Methode von Paal*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2943; C. 1911. II. 1730.) δ -Phenylvaleriansäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, B. aus *Cinnamylacrylsäure* (gelbe Krystallblättchen, aus h. Eg.) in wss. K_2CO_3 -Lsg. mit kolloidalem Pd und H_2 . — [ω -Phenyl-*n*-propyl]-malonsäure, $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CO_2H)_2$, B. aus Cinnamal-malonsäure auf dieselbe Weise; weiße Blättchen, aus 20 Tln. Bzl., F. 98°; sll. in A., Ä., fast unl. in Lg.; gibt beim Erhitzen bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. quantitativ die δ -Phenylvaleriansäure. — ω -Phenylpropylmalonsäuredimethylester, $C_{14}H_{18}O_4$, B. aus Cinnamal-malonsäuredimethylester und Methylalkohol mit H_2 und Pd; Kp.₁₀ 183–184°; gibt beim Verseifen mit 25%ig. NaOH in A. die Säure. — [ω -Phenyl-*n*-propyl]-cyanessigsäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, B. aus dem K-Salz der Cinnamaleyanessigsäure in W. mit Pd und H_2 ; gibt bei der Dest. unter vermindertem Druck unter Verlust von CO_2 δ -Phenylvaleriansäurenitril, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CN$. — *Cinnamalcyanessigsäure*, B. des K-Salzes aus Zimtaldehyd u. naszierendem, cyanessigsäurem K (vgl. CLARKE, FRANCIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 273; C. 1911. I. 728). — ω -Phenylpropylcyanessigsäureäthylester, $C_{14}H_{17}O_2N$, B. durch Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit Zimtaldehyd und Reduktion in alkoh. Lsg.; Kp.₁₁ 192–193°; wird in A. mit 25%ig. alkoh. KOH bei 60° verseift unter B. des K-Salzes der ω -Phenylpropyleyanessigsäure.

α, δ -Diphenylvaleriansäure, $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, B. aus cinnamalphenylelessigsäurem Na in W. mit H_2 und Palladiumkolloid; weiße Nadeln, aus Lg., F. 80–81°. — α, δ -Diphenylvaleronitril, $C_{17}H_{17}N = C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$, B. aus Cinnamalbenzylecyanid durch Reduktion in alkoh. Suspension oder besser in Aceton; wasserhelle Krystalle, aus Ä + Lg., F. 79°; läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck unzers. dest. Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit alkoh. KOH α, δ -Diphenylvaleriansäure. Durch Eintragen von Na in seine sd. alkoh. Lsg. wird das Nitril zum α, δ -Diphenyl- ϵ -aminopentan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 620–25. 9/3. [26/2.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

L. Mascarelli und L. Vecchiotti, *Das Dicyclohexyl als kryoskopisches Lösungsmittel*. (Gazz. chim. ital. 42. I. 106–13. 11/3. — C. 1911. I. 75.) GRIMME.

F. W. Semmler und Erwin W. Mayer, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpenreihe, Cedrenol,*

$C_{15}H_{24}O$). In dem Cedernholzöl haben Vff. neben dem festen *Cedrol*, $C_{15}H_{26}O$ (II.) vom F. 85° einen primären Alkohol, das *Cedrenol*, $C_{15}H_{24}O$ (III.), in einer Ausbeute von ca. 3% aufgefunden, der tricyclisch und einfach ungesättigt ist, und dem dasselbe C-Skelett zugrunde liegt wie dem *Cedren*, $C_{15}H_{24}$ (I.). In dem Cedrenol nehmen Vff. ein bicyclisches System der Terpenreihe an, verbunden mit einem anderen monocyclischen System. Die 3 Verbb. verhalten sich zueinander wie:



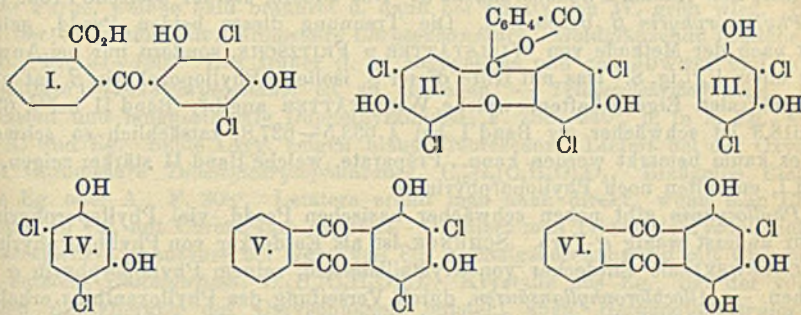
Experimenteller Teil. Cedernholzöl von SCHIMMEL & Co., D.²⁰ 0,9551, $\alpha_D^{20} = -25^\circ$, wurde fraktioniert und aus den hoch sd. Anteilen, Kp.₇ 152–170°, D.²⁰ 1,0020; $\alpha_D^{20} = +17,5^\circ$, mit Phthalsäureanhydrid der primäre Alkohol *Cedrenol*, $C_{15}H_{24}O$, isoliert. Kp.₁₀ 161–170°; D.²⁰ 1,0098; $\alpha_D^{20} = +1^\circ$; $n_D^{20} = 1,5230$; zähe, farblose Fl. — *Cedrenolacetat*, $C_{17}H_{26}O_2$, farblose, leicht bewegliche, fast geruchlose Fl. Kp.₉ 165–169°; D.²⁰ 1,0168; $n_D^{20} = 1,5021$; $\alpha_D^{20} = -2^\circ$. Der aus dem Acetat durch Verseifung erhaltene Alkohol zeigte: Kp._{9,5} 166–169° (korr.), D.²⁰ 1,0083; $\alpha_D^{20} = \pm 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,5212$. — *Cedrenolchlorid*, $C_{15}H_{23}Cl$. Darst. aus dem Alkohol gelöst in PAe. und PCl_5 , farblose Fl.; Kp.₁₀ 150–165°; D.²⁰ 1,001. — *Cedren*, $C_{15}H_{24}$. Darst. durch Reduktion des im Vakuum destillierten Chlorids mit Na und A. Kp.₇ 117–130°; D.²⁰ 0,931; $n_D = 1,5080$; $\alpha_D^{20} = -3^\circ$. Wenn man Reaktionsprod. von PCl_5 und Cedrenol direkt ohne Dest. mit Na und A. reduziert, erhält man ein Gemenge von *Cedren*, Kp._{8,5} 117–124°; D.²⁰ 0,929; $\alpha_D^{20} = +13^\circ$; $n_D^{20} = 1,5052$; und einem *Oxyäthyläther*, Kp._{8,5} 140–170°. Auffallend ist die Abweichung der Polarisation des Cedrens aus dest. nicht dest. Chlorid.

Zur Identifizierung des Cedrens wurde der KW-stoff in Eg. ozonisiert. Als saures Spaltungsprod. des Ozonids wurde *Cedrenketosäure*, $C_{15}H_{24}O_8$, Kp.₈ 202–211°, erhalten, die mit alkal. Bromlsg. *Cedrendicarbonsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$, lieferte; Krystalle, F. 179,5° statt 182,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 786–91. 23/3. [5/3.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

A. Faucon, *Über das Drehungsvermögen des Camphers in Tetrachlorkohlenstofflösung.* Benutzt wurde ein CCl_4 , Kp._{762,4} 76,2°, D.¹⁵ 1,5965, $n_D^{15} = 1,4611$, und ein Campher, F. 178,8°. — Der Campher zeigt in CCl_4 -Lsg. weder Hemi-, noch Multitrotation. Der Einfluß der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen (ρ_D) des gel. Camphers ergibt sich aus folgenden 4 Gleichungen: 1. $\rho_D^{15} = 43^\circ 56 + 0,1148 c$, wenn c zwischen 25 und 55 liegt. — 2. $\rho_D^{15} = 56^\circ 65 - 0,12631 q$, wenn q zwischen 90 und 60 liegt. — 3. $\rho_D^{15} = 44^\circ 56 + 0,0134 c - 0,003614 c^2$, wenn c zwischen 4 und 18 liegt. — 4. $\rho_D^{15} = 44^\circ 95 - 0,11689 q + 0,0006225 q^2$, wenn q zwischen 98 und 93 liegt. c ist die Anzahl g Campher, gel. in 100 cem CCl_4 , q die Anzahl g CCl_4 , enthalten in 100 g Lsg. — Der Einfluß der Temp. zwischen 12 und 40° auf das ρ_D des Camphers in CCl_4 -Lsg. ergibt sich aus den nachstehenden Gleichungen, der Ausdehnungskoeffizient des $CCl_4 = 0,00123$ gerechnet. 1. $\rho_D^t = 47^\circ 29 + 0,1353 t$, wenn $c = 52,073$. — 2. $\rho_D^t = 42^\circ 93 + 0,1669 t$, wenn $c = 18,59$. — 3. $\rho_D^t = 41^\circ 43 + 0,2126 t$, wenn $c = 11,158$. — 4. $\rho_D^t = 41^\circ 21 + 0,2159 t$, wenn $c = 7,439$. Der Einfluß der Temp. auf das Drehungsvermögen hängt also von der Konzentration ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 652–55. [4/3.*]) DÜSTERBEHN.

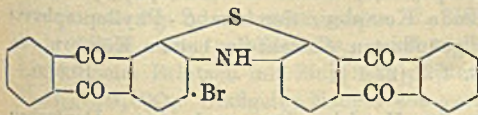
C. Mettler, *Zur Kenntnis der Dichlordioxybenzoylbenzoesäure: ihre Umwandlung in Tetrachlorfluorescein und Anhrachinonderivate.* Die Dioxybenzoylbenzoesäure, die sich nicht auf dem üblichen Wege chlorieren läßt, gibt mit Sulfonylchlorid in äth. Suspension unter Kühlung die *Dichlordioxybenzoylbenzoesäure* (I.). Würfel aus

Eg., F. 222° (Zers.), unl. in W. u. Bzl., ll. in A. u. Ä. — *Tetrachlorfluorescein* (II.). Beim Erhitzen von Dichlordioxybenzoylbenzoesäure mit $ZnCl_2$ auf 240°. Scheidet sich aus Eg. als *Hydrat*, bezw. *Tetrachlorfluoresceinsäure*, $C_{20}H_6O_5Cl_4 + H_2O$, in Nadeln ab; beginnt bei 295° zu erweichen und ist bei 305° völlig geschmolzen; unl. in W. und Bzl., etwas leichter l. in Ä., ll. in A. und Methylalkohol mit oranger Farbe. Löst sich in Alkalien und NH_3 mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Eosin; die Lsgg. erscheinen in sehr dünner Schicht etwas gelbstichiger als Eosinlsgg. Die gleiche Erscheinung zeigen Ausfärbungen auf Wolle und Seide. — Bei der Darst. des Tetrachlorfluoresceins entsteht als Zwischenprod. das Dichlorresorcin von der Formel III. — Das nach REINHARD dargestellte *Dichlorresorcin*, das bei 101° schm. und bei 254° sd., gibt nicht das obige Tetrachlorfluorescein; ihm kommt bei der Neigung des Sulfurylchlorids, Phenole ausschließlich in p-Stellung zu substituieren, die Formel IV. zu.



Dichlorzanthopurpurin (V.). Beim Erwärmen von 50 g Dichlordioxybenzoylbenzoesäure mit einer Lsg. von 10 g Boräure in 20 g Oleum von 25% auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle aus Phenol, F. 236—238°; meist wl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und in Soda mit rotoranger Farbe. — *Chlorpurpurin* (VI.). Man erhitzt 50 g Dichlordioxybenzoylbenzoesäure mit 200 g Oleum von 25% u. 10 g Borsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade u. steigert die Temp. während weiterer 6 Stdn. auf 175—180°. Tiefrote Nadeln aus Phenol, F. 270—273°, unl. in W. und Ä., wl. in A., Bzl. und Methylalkohol, l. in Soda mit braunroter, in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 800—4. 23/3. [8/3.] Basel. Wissensch. Lab. d. Anilinfarben- u. Extraktfabr. vorm. I. R. GEIGY.) SCHMIDT.

Irma und Fritz Ullmann, *Über Thiodiphenylamine der Anthrachinonreihe*. (Vorläufige Mitteilung.) Um den Einfluß festzustellen, den ein Ersatz der CO-Gruppe in den Anthrachinonacridonen durch Schwefel auf die Farbe u. die Eigenschaften ausübt, sollten 1-Halogen-2-anthrachinone mit aromatischen Mercaptanen kondensiert u. die gebildeten Aminoanthrachinonylmercaptane zu dem entsprechenden Anthrachinonylthiodiphenylaminen oxydiert werden. Beim Kochen von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und Anthrachinon-1-mercaptan in Nitrobenzol in Ggw. von K_2CO_3 erfolgt nicht nur die Kondensation zu dem entsprechenden Sulfid, sondern gleichzeitig auch eine Oxydation unter B. von *Bromdianthrachinonylthiodiphenylamin* (s. Formel). Violette, kupferglänzende Nadeln, schmilzt nicht bis 400°, sublimiert bei höherer Temp. als violetter Dampf unter Zers.; meist unl., swl. in sd. Chinolin, etwas leichter l. in Diphenylamin mit violetter Farbe; l. in konz. H_2SO_4



mit grüner Farbe. Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe mit blauer Blume, aus der Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 832—34. 23/3. [13/3.]) SCHMIDT.

L. Marchlewski, *Über die Phylloporphyrine*. Wird Allophylloaonin mit 10%ig. KOH in A. auf 200° erwärmt, so bildet sich neben schwächer basischen Prodd. nur Phylloporphyrin von SCHUNCK u. MARCHLEWSKI. Auch nicht eine Spur eines Farbstoffes wird gebildet, welcher dem Phylloporphyrin von WILLSTÄTTER und FRITZSCHE (LIEBIGS Ann. 371. 38; C. 1910. I. 829) entsprechen würde. — Wird das Verseifungsprod. des Chlorophyllans, die *Chlorophyllansäure*, dem gleichen Prozeß unterworfen, so bilden sich neben schwächer basischen Prodd. (die erst von etwa 3%ig. S. und darüber extrahiert werden) zwei stark basische Prodd. Das eine ist mit dem Phylloporphyrin von SCHUNCK u. MARCHLEWSKI identisch u. erhält jetzt den Namen *Phylloporphyrin α*. Das andere, stärker basische Prod. wird als *Phylloporphyrin β* bezeichnet. Die Trennung dieser beiden Prodd. gelingt nicht nach der Methode von WILLSTÄTTER u. FRITZSCHE, sondern nur bei Anwendung einer $\frac{1}{4}$ %ig. S. Das mit Hilfe dieser S. isolierte Phylloporphyrin β hat nicht die spektralen Eigenschaften, welche WILLSTÄTTER angibt; Band II bei λ 623,0 bis 618,3 ist schwächer als Band I bei λ 633,5—627,8, tatsächlich so schwach, daß es kaum bemerkt werden kann. Präparate, welche Band II stärker zeigen, als Band I, enthalten noch Phylloporphyrin α .

Phyllocyanin gibt neben schwächer basischen Prodd. viel Phylloporphyrin β u. nur äußerst wenig α -Verb. SCHUNCK ist als Entdecker von Phylloporphyrin β , MARCHLEWSKI als Entdecker von kristallisiertem, reinem Phylloporphyrin α anzusehen. — *Allochlorophyllansäuren*, durch Verseifung des Phylloxanthins erhalten, geben hauptsächlich Phylloporphyrin β neben einer Menge schwächer basischer Prodd. Es scheinen nur äußerst geringe Spuren von α -Phylloporphyrin gebildet zu werden; aber die Trennung derselben von einem anderen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften gelang nicht. (LIEBIGS Ann. 388. 63—65. 13/3. [24/1.] Mediz.-chem. Lab. Jagellonische Univ. Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. XII. *Über β -Phylloporphyrin I*, von L. Marchlewski und J. Robel. (XI. vgl. MARCHLEWSKI, MARZALEK, Biochem. Ztschr. 35. 413; C. 1911. II. 1346; vgl. auch Biochem. Ztschr. 32. 204; C. 1911. II. 149.) Es wird das experimentelle Material gegeben zu der im vorhergehenden Referat erwähnten Auffindung des *Phylloporphyrins β*; Nadeln (aus Ä.); schwerer l. in A. und Ä., leichter l. in Eg. als die α -Verb. Die Lsg. in HCl von 10% ist rotviolett u. hat keinen braunstichigen Ton, die Lsg. in $\frac{1}{4}$ %ig. HCl ist schön rotviolett, deren blauer Ton intensiver ist, als der von Kaliumpermanganatlgg. (Biochem. Ztschr. 39. 6—11. 4/3. [2/1.]) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. XIII. *Über die Porphyrine des Phyllocyanins und Phylloxanthins*, von L. Marchlewski und B. Żurkowski. (XII. vgl. vorstehendes Ref.) Die Unters., die das experimentelle Material bringt für die im vorhergehenden Referat kurz besprochene Einw. von Alkalien auf Phyllocyanin, zeigt, daß das Allochlorophyllan, also auch Allochlorophyll, dasselbe Porphyrin liefern kann wie Neochlorophyllan, bezw. Neochlorophyll, nämlich β -Phylloporphyrin. Der farbstoffbildende Komplex, der das β -Phylloporphyrin liefert, ist also entgegen der früher geäußerten Ansicht in beiden Körpern vorhanden. (Biochem. Ztschr. 39. 59—63. 4/3. [22/1.]) BLOCH.

O. Hesse, *Über das Chrysarobin des Handels*. Das nach dem „Deutschen Arzneibuch“ als *Chrysarobin* bezeichnete Prod. besteht, wie Vf. früher gezeigt hat

(LIEBIGS Ann. 309. 53), im wesentlichen aus einer Verb. $C_{15}H_{12}O_3$ u. deren Methyläther, die sich nicht trennen ließen, und die Vf. früher als *Chrysarobin*, bezw. *Chrysarobinmethyläther* bezeichnet hat. Das Gemisch ergab mit Jodwasserstoff das von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 436) aus der Chrysophansäure erhaltene *Hydranthron*, $C_{15}H_{12}O_3$. Letzteres ist aber nach seinem Verhalten bei der Acetylierung nicht ein Hydranthron, sondern ein *Anthranol* und wird vom Vf. als *Chrysophanol* (abgekürzt aus *Chrysophananthranol*) bezeichnet. Die von TSCHIRCH vorgeschlagene Benennung der reinen *Chrysophansäure* als Chrysophanol ist unzweckmäßig.

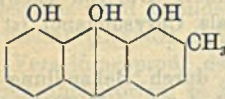
Chrysophanol, $C_{15}H_{12}O_3$. Darst. Aus Chrysarobin durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure. Blaßgelbe Blätter aus Aceton oder Essigäther, F. 204°, sl. in Chlf., zwl. in h. A., Bzn. u. Aceton. Bei Luftabschluß unl. in Alkalien, bei Luftzutritt löst es sich unter B. von Chrysophansäure, l. in konz. H_2SO_4 mit orangefarbener Farbe, welche bald braunrot u. dann bei Zusatz von W. grün wird. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Chrysophansäure*. Goldglänzende Blättchen aus Bzn., F. 194—196°. Das früher (l. c.) angegebene und von JOWETT und POTTER bestätigte *Diacetylchrysophanol* ist zu streichen. — *Triacetylchrysophanol*. Kurze Prismen und langgestreckte Doppelpyramiden, F. 238—240°, ll. in h. Eg., swl. in k. A. und Eg. Beide Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Diacetylchrysophansäure*, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Blaßgelbe Blättchen aus Eg. oder A., F. 208°. Letztere erhält man auch direkt, wenn man Chrysophanol in Eg. mit Chromsäure oxydiert. Oxydiert man Triacetylchrysophanol oder Diacetylchrysophansäure bei Ggw. von Eg. u. Essigsäureanhydrid mit Chromsäure, so entsteht *Diacetylrhein*, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_3O_6$. Krystalle aus Eg. Bei der vollständigen Acetylierung des Chrysophanols entsteht auch *Hexaacetyldichrysophanol*. Amorphe Substanz, F. 125°, sl. in Eg. u. A. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Diacetylchrysophansäure*.

Emodinol, $C_{15}H_{10}O_4$. Darst. Aus Chrysarobin durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure. Gelbe, mkr. Blättchen aus verd. Eg. oder bräunlichrote Blättchen aus Acetessigester. Färbt sich gegen 215°, F. 230—240° unter Zers., wl. in k. A. und Eg., ll. in Pyridin. $FeCl_3$ gibt schwarzbraune Färbung, unl. in Alkalidicarbonat, etwas l. in Alkalicarbonat, sl. in Alkali. Die anfänglich orangefarbige Lsg. wird bald purpurrot. Orangerot l. in konz. H_2SO_4 ; die Lsg. wird dunkelrot und schließlich braunrot, bei Zusatz von W. dann grün. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Emodin*, $C_{15}H_{10}O_5$. Krystalle aus Eg., F. 259—260°. — *Monoacetylemodinol*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. Gelbe Blätter aus Eg., F. 199°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Monoacetylemodin*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_6$. Grüne, metallglänzende Blättchen, F. 185°, unl. in Sodalsg. — *Tetraacetylemodinol*, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_4O_4$. Blaßgelbe Prismen aus Eg., F. 197°, zll. in Eg. und A. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Triacetylemodin*, $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_6$. Gelbe Nadeln aus A., F. 197—198°. Bei weiterer Oxydation entsteht Triacetylemodinsäure, $C_{21}H_{14}O_{10}$. — *Octoacetyldi-emodinol*, $C_{30}H_{16}(C_2H_3O)_8O_8$. Entsteht bei energischer Acetylierung von Emodinol. Gelbes Pulver aus Eg. + W., F. gegen 125°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Triacetylemodin.

Chrysarobol, $C_{15}H_{12}O_4$. Aus käuflichem Chrysarobin durch Extraktion mit Essigester und Krystallisieren des Rückstandes aus Acetessigester. Fast weiße Nadeln aus Eg. oder Acetessigester, F. 250—252°, unl. in A., Soda u. Ammoniak, ll. in Alkali. Die gelbliche Lsg. wird rötlichbraun. Purpurrot l. in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub β -Methylanthracen. — *Monoacetylchrysarobol*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. Blaßgelbe Nadeln aus verd. Eg. Färbt sich gegen 200°, F. gegen 245°. — *Tetraacetylchrysarobol*, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_4O_4$. Grünlichgelbe Flocken aus Eg. + W., F. gegen 190°. — *Chrysophanolmethyläther* kann aus käuflichem Chrysarobin

nicht immer erhalten werden. — *Emodinolmethyläther*, $C_{15}H_{11}O_3$. Aus käuflichem Chrysarobin durch Extraktion mit Essigester. Blaßgelbe Nadeln aus Essigester oder Aceton, F. 181° (noch emodinolhaltig).

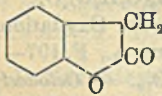
Das käufliche *Chrysarobin* besteht also aus *Chrysophanol*, dessen *Methyläther*, *Emodinol*, dessen *Methyläther* und *Chrysarobol*. Das von JOWETT und POTTER angegebene *Dichrysarobin* ist ein Gemenge. Das „*Anthranol des Dihydroemodinmethyläthers*“ von TUTIN und CLEWER konnte nicht erhalten werden. Bei der Oxydation des direkt acetylierten Chrysarobins wurde eine noch nicht aufgeklärte Verb. erhalten, die vorläufig als *Chrysarobinsäure* bezeichnet wird. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 202°. In W. und A. mit blutroter Farbe ll. Das *Chrysophanol* hat wahrscheinlich nebenstehende Konstitution. (LIEBIGS Ann. 388. 65—96. 13/3. [17/1.])



O. Hesse, *Über Physcion*. Die fragliche Substanz wird außer als *Physcion* auch als *Parietin*, *Physciasäure* oder *Chrysophyscin* bezeichnet, dagegen wird unter dem Namen *Chrysophansäure* jetzt eine andere Verb. verstanden. Vf. hat seine früheren Unterss. über *Physcion* jetzt revidiert. Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub β -Methylanthracen. Die früher vom Vf. als *Protophyscion* bezeichnete Verb. ist zu streichen. Bei der völligen Entmethylierung des *Physcions* mit H_2SO_4 entsteht *Emodin*. Mit Jodwasserstoff tritt außerdem Reduktion ein, und die als *Protophyscion* bezeichnete Verb. war unreines *Emodinol*. Danach ist bewiesen, daß *Physcion* *Emodinmonomethyläther* ist. Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *Emodinolmethyläther*, der früher als *Physcihydrone* bezeichnet wurde. Letzteres liefert bei der Acetylierung *Triacetylemodinolmethyläther*, $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O$. Mkr., gelbe, im reflektierten Licht ziegelrote, vierseitige Prismen, F. 231°, swl. in sd. Eg. und A. Die Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. *Physcion* löst sich bei 15° in 625 Tln. absol. A. oder 9000 Tln. Bzl. Läßt sich durch Umkrystallisieren aus A. oder Bzl. nicht von *Chrysophansäure* trennen. (LIEBIGS Ann. 388. 97—102. 13/3. [17/1.])

POSNER.

Charles Marschalk, *Überführung des Oxindols in Isocumaranon*. Versetzt man eine Lsg. von o-aminophenyllessigsäurem Ba, das man nach v. BAEYER und COMSTOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1704) aus Oxindol durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 150° erhält, mit der ber. Menge Nitrit und läßt die eiskalte Mischung in überschüssige k. H_2SO_4 tropfen, so entsteht beim Erwärmen der Diazolsg. auf dem Wasserbade die o-Oxyphenyllessigsäure, die bei der Dest. unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, das Isocumaranon (s. nebenstehend) übergeht. — Zur Darst. des Oxindols hat Vf. eine neue Methode ausgearbeitet, die auf der Überführung des Isatins mittels Natriumhydrosulfit in Dioxindol und Weiterreduktion von letzterem beruht.

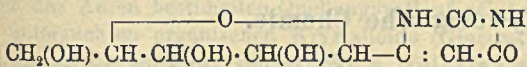


Dioxindol, B. aus 100 g Isatin in 1 l W. mit 170 g Natriumhydrosulfit bei Siedetemp.; aus W. oder absol. A. oder Bzl. (darin wl.), F. 167—168°; fast farblos l. in konz. H_2SO_4 . Auch das nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 140. 11) dargestellte Dioxindol zeigte diesen F. und dasselbe Verhalten gegen konz. H_2SO_4 . Es gibt mit NaOH und W. in der Kälte eine salzartige Verb., die aber verschieden ist von dem Dioxindolnatron von BAEYER u. KNOP (l. c.); beim Ansäuern dieser Verb. mit k., verd. H_2SO_4 fällt Dioxindol aus; bei dem Vers., das Salz zu isolieren, zers. es sich spontan unter starker Erwärmung. In der Hitze dagegen gibt Dioxindol mit Alkali eine salzartige Verb., die sich leicht isolieren läßt und vollständig beständig ist, bei Einw. von verd. SS. aber CO_2 entwickelt. — Dioxindol gibt in wss. A. u.

Natriumbicarbonat mit 5%ig. Natriumamalgam unter Eiskühlung u. Einleiten eines CO_2 -Stromes *Oxindol*; Nadeln, aus W., F. 126—127°. Das *Benzaloxindol* (F. 176°) ist in der Kälte unl. in Alkali, in der Hitze dagegen tritt starker Benzaldehydgeruch auf. — *Isocumaranon*, B. siehe oben; farblose Krystalle, aus Ä. und W., F. 49°. Gibt mit Alkali die *o-Oxyphenyllessigsäure* zurück; farblose Nadeln, aus Chlf., F. 147°; ihre Lsg. färbt sich mit FeCl_3 violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 582—83. 9/3. [9/2.] Mülhausen. Chemieschule.) BUSCH.

August Darapsky, *Über die Pyrazolincarbonsäuren Ed. Buchners*. Der Vf. unterzieht auf Grund seiner Unterss. über den Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-5-essigsäuremethylester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1095; C. 1910. I. 2096) die von BÜLOW (S. 353. 1021, vgl. BUCHNER, S. 665) für die *Pyrazolincarbonsäuren* vorgeschlagene „Azin“formel einer kritischen Besprechung und kommt zu einer Verwerfung der BÜLOWschen Auffassung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 797—99. 23/3. [5/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über die Hefenucleinsäure*. V. *Die Struktur der Pyrimidinnucleoside*. (Vgl. LEVENE, JACOBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1027; C. 1911. I. 1862.) Die organischen Komplexe der *Hefenucleinsäure* enthalten zum Teil Purin-, zum Teil Pyrimidinbasen. Die *Pyrimidinkomplexe* unterscheiden sich von den anderen durch ihre große Resistenz gegen die hydrolysierende Wrkg. von verd. Mineralsäuren u. Enzymen, durch die geringe Färbung, die sie mit Orcin geben, u. die träge Entw. von Furfurol mit verd. HCl. Letztere ist bei *Cytidin* und *Uridin* erst nach 36 Stdn. beendet; die entstandene Menge Furfurol deutet auf ein äquimolekulares Verhältnis von Ribose u. Base im Pyrimidinkomplex. Bei der Hydrolyse mit HBr in Ggw. von Br liefert Cytidin *5-Bromuracil* und *Ribonsäure*. Die Pyrimidinkomplexe sind also aus Pyrimidin und Ribose zusammengesetzt. Daß die Doppelbindung in 4,5-Stellung des Pyrimidinkerns noch intact ist, zeigt die B. von *5-Bromuridin* aus Uridin oder Cytidin mit Br. Mit konz. Salpetersäure liefert Uridin ein Prod., das die Zus. einer anhydridartigen Verb. von 2 Mol. einer *Nitrouridincarbonsäure* hat und bei der Hydrolyse *Nitrouracil* gibt. Bei einem Vers. zur Reduktion des Nitrouridins zu Aminouridin durch HCl u. Sn wurde die Verb. gespalten unter B. von *Isobarbitursäure*. — Die Darst. von Methyl- oder Äthylderivaten des Uridins und Cytidins aus den Alkali-, Blei- oder Silbersalzen mißlang. — Durch Reduktion von Uridin und Cytidin erhält man Dihydroverb., welche die Widerstandsfähigkeit gegen die hydrolysierende Wrkg. verd. Mineralsäuren verloren haben u. sich leicht in d-Ribose u. die entsprechende Dihydrobase zerlegen lassen. Wahrscheinlich beruht also die Widerstandskraft



der ursprünglichen Pyrimidinkomplexe darauf, daß sich die glucosidartige Bindung zwischen Ribose und der Base neben der Doppelbindung in Stellung 5 befindet, entsprechend nebenstehender Formel. Ähnlich den Purinnucleosiden sind die Dihydroverb. linksdrehend, während die ursprünglichen Pyrimidinkomplexe nach rechts drehen.

Experimenteller Teil. Die *Darstellung von Uridin* aus den Filtraten von Adenosinphosphat oder Guanosin ließ sich dadurch wesentlich erleichtern, daß durch Lösen des sirupösen Abdampfrückstandes in absol. A. und Sättigen mit HCl der Zucker in sein Glucosid übergeführt und dadurch seine Fällbarkeit durch Blei u. Baryt oder Blei und Ammoniak verhindert wurde, während die Basen ihre Fällbarkeit diesen Reagenzien gegenüber bewahren. — Die Isolierung des Cytidins

gelingt am besten in Form des wl. Nitrats aus dem bei der Hydrolyse der Hefenucleinsäure verbleibenden Filtrat vom Adenosinphosphat. $C_9H_{13}N_3O_6 \cdot HNO_3$, Krystalle aus W. — Freies *Cytidin*, $C_9H_{13}O_5N_3$, aus dem Sulfat in wenig W. mit $Ba(OH)_2$ lange Nadeln (aus 90%ig. A.), sintert bei 220°, zers. sich bei 230°, zwl. in absol. A.; $[\alpha]_D^{21} = +29,63^\circ$. Ausbeute 15–17 g Cytidinnitrat aus 200 g Hefenucleinsäure. — *Uridin*, $C_9H_{12}O_6N_2$, große, weiße Krystalle (aus 90%ig. A.), F. 165°; Ausbeute bis 20 g aus 200 g Nucleinsäure.

5-Bromuracil, $C_4H_5O_2N_2Br$, aus Cytidinnitrat mit 10%ig. HBr und Br bei 7-stdg. Kochen; F. 293°. Aus dem Filtrat erhält man *Ribonsäure* als Cadmiumsalz, $Cd(C_5H_9O_8)_2$. — Lacton, aus dem Cd-Salz mit H_2S , F. 72–78° aus Essigester. — *Phenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, Krystalle aus 50%ig. A., F. unscharf 162°, zers. sich bei ca. 180° unter Gasentw. — *Bromuridin*, $C_9H_{11}N_3O_5Br$, aus Uridin mit Bromwasser; krystallinisch (aus 95%ig. A.), zers. sich bei 181–184°. $[\alpha]_D^{21} = -15,38^\circ$. — Als Zwischenprod. bei der Darst. des Bromuridins entsteht zweifellos das dem 4-Oxy-5-bromdihydrouracil analoge Derivat des Uridins, denn beim Kochen einer Lsg. von bromiertem Uridin mit PbO wird das Br quantitativ abgespalten. *Oxyuridin*, $C_9H_{12}O_7N_2$; Krystalle (aus A.), F. 222–223°. — Ein *Phenylhydrazid*, $C_{18}H_{20}O_6N_4$ entsteht aus Uridin durch Behandeln mit überschüssigem Bromwasser, dann mit Phenylhydrazin und Na-Acetat; citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 209°, swl. in A. — Zur Oxydation wird Uridin mit Salpetersäure (1:1) auf dem Wasserbad zum Sirup konz.; *Anhydroverb. der Nitrouridincarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_{17}N_6$, dicke Prismen mit 2 Mol. W. (aus 3–4 Tln. W.), zers. sich über 200°, ohne zu schm. — $Ag_4 \cdot C_{18}H_{12}O_{17}N_6$, amorph. — *Äthylester*, $C_{23}H_{34}O_{17}N_6$, aus der S. mit sd. alkoh. HCl, Krystalle (aus A.), zers. sich über 200°, ohne zu schm. — Analog entsteht der *n-Butylester*, $C_{26}H_{32}O_{17}N_6$, Krystalle (aus A.), sintert von 185° ab, F. 190–192°.

Durch 3-stdg. Erhitzen von Nitrouridincarbonsäure mit 20%ig. Schwefelsäure im Rohr auf 130–135° erhält man *5-Nitrouracil*, $C_4H_5O_4N_3$; Krystalle (aus W.). Gibt mit Guanidin die *Verb.* $C_5H_8O_4N_6$. — *Isobarbitursäure*, $C_4H_4O_3N_2$, aus Nitrouridincarbonsäure mit HCl und Sn. Es gelang nicht, das 2. Spaltungsstück zu fassen. — Die Reduktion des Uridins erfolgt durch kolloidales Pd im App. von PAAL sehr langsam und ist erst nach 30–35 Stdn. beendet. *Dihydrouridin*, farblos, nicht krystallisierbarer Sirup (aus A.), reduziert in wss. Lsg. FEHLINGSCHE Lsg. nicht und entfärbt Bromwasser nicht; dagegen wird nach der Hydrolyse FEHLINGSCHE Lsg. kräftig reduziert. Die Prodd. der Hydrolyse sind *Ribose* (isoliert als Osazon, $C_{17}H_{20}O_5N_4$, F. 163–164°, aus pyridinhaltigem W., $[\alpha]_D = 84^\circ$) und *Dihydrouracil*, F. 274°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 603–20. 9/3. [19/2.] New York. ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.)

HÖHN.

Physiologische Chemie.

Max Samec, Studien über Pflanzenkolloide. I. Die Lösungsquellung der Stärke bei Gegenwart von Krystalloiden. Als System von zentral angeordneten Trichiten mit dazwischen liegenden Hohlräumen ist das Stärkekorn durch eine intensive capillare Imbibitionsfähigkeit ausgezeichnet, auf Grund deren es eine bedeutende Menge von Fll. aufnehmen kann, so außer W. (45%) Glycerin, A., Farbstoff- und Salzlgg. (*Porenquellung*). Prinzipiell verschieden von dieser reversiblen Wasseraufnahme ist die zur Verkleisterung führende Quellung der Stärke (*Lösungsquellung*), bei welcher größere Wassermengen in die Amylosetrichite eindringen und dort in festerer Bindung gehalten werden. Während die erste Art der Quellung bei jeder Temp. eintreten kann, ist die Lösungsquellung in W. an eine bestimmte höhere Temp. gebunden (bei verschiedenen Stärkearten zwischen 55 und 70°), bei welcher

die Stärkekörner unter bedeutender Volumvergrößerung ihre charakteristische Gestalt, die Schichtung u. die Doppelbrechung verlieren u. unter konstanter Volumvergrößerung miteinander zum Kleister verkleben.

Um einen exakten Vergleich zwischen der Quellungsfähigkeit der Sphärokristalle in reinem W. und in verschiedenen Krystalloidsgg. zu ermöglichen, mußten die Beobachtungen unter gut reproduzierbaren Temperaturbedingungen durchgeführt werden können. Vf. ging für die Ermittlung einer brauchbaren Meßmethode von der Tatsache aus, daß es sich in dem zu untersuchenden Quellungsprozeß um die B. einer Lsg. zwischen Amylose (oder einem hydrolytischen Abbauprod. derselben) und W. handelt, welche in Form höchst viscoser Tropfen gegen die Außenflüssigkeit abgegrenzt bleibt. In der in einer Epruvette befindlichen Suspension wurden die Stärkekörner durch Rühren mit einem am unteren Ende des Thermometers befestigten Platinblech in der Schwebe gehalten; durch eine Linse wurde ein verkleinertes Bild einer Glühlampe innerhalb der Stärkesuspension erzeugt und im verfinsterten Zimmer durch ein Fernrohr betrachtet. Bei einer Aufschlammung ungequollener Stärkekörner zeigt sich ein scharfes Bild des Kohlenfadens, sowohl bei sehr wasserarmen als auch bei völlig capillar imbibierten Stärkekörnern; erwärmt man, so erscheinen bei einer bestimmten Temp. — bei der vom Vf. verwendeten Stärke gegen 60° — plötzlich die Glühlampenfäden wie angeschwollen, und das ganze Bild wird unscharf und verschwommen. Am deutlichsten läßt sich diese Erscheinung wahrnehmen, wenn man in 100 g W. 0,75 g Stärke suspendiert hat. Der sichtbare Quellungsbeginn ist streng an eine bestimmte Temp. gebunden; es gelang selbst durch stundenlanges Erwärmen auf eine um $1-2^{\circ}$ niedrigere Temp. nicht, die Konturschwellung im Bild des glühenden Fadens herbeizuführen. Die „Porenquellung“ ist zu berücksichtigen, weil ein völlig imbibiertes Korn viel bessere Chancen für die Lösungsquellung findet als ein lufttrockenes. Frisch bereitete Stärkeemulsionen ergaben namentlich in Salzlsgg. um $2-3^{\circ}$ höhere Quellungswerte als länger mit W. in Berührung gewesene Stärkekörner. Ferner werden bei langsamem Temperaturanstieg höhere Quellungspunkte gefunden als bei raschem Anwärmen.

Als Versuchsmaterial diente Kartoffelstärke; Aschengehalt = $0,267\%$ der bei 100° getrockneten Substanz, Quellungstemp. $59,7^{\circ}$. Für die Auswahl der Salze u. Salzkonzentrationen waren vor allem die Untersuchungen PAULIS bestimmend (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 71. 333). Die Resultate des Vf. sind in wesentlichen folgende: Die Krystalloide verändern in viel niedrigeren Konzentrationen, als man bisher angenommen hat, die Quellbarkeit der Stärkekörner. Für den Sinn der Quellungsänderung sind bei Salzen vor allem die Anionen maßgebend, während die Kationen nur einen mehr oder weniger quantitativen Einfluß auf den durch das Anion bestimmten Quellungsverlauf zeigen. Der Einfluß, den Salze und die untersuchten organischen Krystalloide (Glucose, Glycerin, Harnstoff, Chloralhydrat) auf die Quellung von Stärke u. Gelatine ausüben, ist mit ganz geringen Variationen identisch. Die Quellungsförderung durch die untersuchten einfachen Ionen (Anionen und Kationen) ist eine periodische Funktion des Atomgewichts der betreffenden Elemente. Die Anordnung der Ionen nach Art und Intensität ihrer Wrkg. führt zu den HOFMEISTER-PAULISchen Reihen.

Die Quellungswrkg. einzelner Salze kehrt sich mit ansteigender Temp. um. Die unter B. von OH-Ionen hydrolytisch gespaltenen Salze ergeben in mittleren Konzentrationen Tendenz zur Quellungsförderung. SS. gegenüber zeigt die Stärke keine größere Empfindlichkeit als gegenüber Salzen. Wie bei letzteren ist für die Art der Säurewrkg. das Anion maßgebend; außerdem wird diese durch den speziellen Lösungszustand (Solvatbildung) der betreffenden S. modifiziert. — Basen begünstigen die Stärkequellung schon in höchst verd. Lsgg. In den niedrigsten

Konzentrationen zeigen die Laugen relativ den größten Einfluß. — Die Quellungskurven der meisten Salze deuten auf B. von Ionen-Adsorptionsverbb. mit der Stärke hin. Die Laugenquellung läßt sich durch die PAULISCHE Theorie der Ionenhydratation erklären; die Quellungseinflüsse anderer Krystalloide erscheinen auch für das Gebiet der Stärke vornehmlich durch lyotrope Wrkgg. bedingt. (Kolloidchemische Beihefte 3. 123—60. 10/12. [3/11.] 1911. Wien. physik.-chem. Abt. der biolog. Versuchsanstalt.) HÖHN.

E. Schulze und G. Trier, *Untersuchungen über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine*. (II. Mitteilung.) (I.: vgl. SCHULZE, PFENNINGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 174; C. 1911. I. 1424.) Vff. haben in vorliegender Arbeit die Kenntnisse über das Auftreten von Betainen in den Pflanzen durch neue Beobachtungen erweitert; auch gelang es, eine allem Anschein nach zu dieser Stoffgruppe gehörende neue Base, das *Betonicin* zu isolieren. — Im allgemeinen erwiesen sich die grünen Pflanzenteile als die günstigeren Objekte. Das zur Abscheidung der Betaine aus den Pflanzenextrakten verwendete Verf. ist schon früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 155; C. 1909. II. 13) genau beschrieben worden. Zur Identifizierung des *Trigonellins* lassen sich die Eigenschaften seiner Chloraurate verwerten; das normale Doppelsalz $C_7H_7O_2NHCl \cdot AuCl_3$ entsteht aus Trigonellinchloridlag. mit Goldchlorid im Überschuß bei Wasserbadtemp., F. 198° ohne Zers., und gibt beim Umkrystallisieren aus W. oder verd. HCl das basische Salz $(C_7H_7O_2NHCl)_4(AuCl_3)_3$ vom F. 185 bis 186° (ohne Zers.). — Die Ergebnisse ihrer Unterss. stellen Vff. in nachfolgender Tabelle zusammen.

Untersuchungsobjekt:	Es wurde gefunden:
Kompositen.	
Helianthus annuus L. (Samen)	} <i>Betain</i> , $C_5H_{11}NO_2$ <i>Trigonellin</i> in äußerst geringer Menge Weder <i>Betain</i> , noch <i>Trigonellin</i>
Helianthus tuberosus L. (Knollen, Blätter, Stengel)	
Dahlia variabilis Wldn. (Knollen)	
Scorzonera hispanica L. (Knollen)	
Cichorium intybus L. (Knollen, Blätter u. Stengel)	
Labiaten.	
Stachys tuberosa Ndn. (Blätter u. Stengel)	} <i>Stachydrin</i> <i>Trigonellin</i> und <i>Betonicin</i> <i>Stachydrin</i> und <i>Betonicin</i> Kein <i>Betain</i>
Stachys sylvatica L. (Blätter u. Stengel)	
Betonica officinalis L. (Blätter u. Stengel)	
Salvia pratensis L. (Blätter u. Stengel)	
Papilionaceen.	
Vicia sativa L.	} <i>Betain</i> , $C_5H_{11}NO_2$ <i>Trigonellin</i>
Pisum sativum L.	

Bei *Vicia sativa* fand sich *Betain* (*Trimethylglykokoll*) in den etiolierten Keimpflanzen, in den normalen grünen Pflanzen, in den unreifen Samenhülsen, sowie in den unreifen und den reifen Samenkörnern. Ganz das gleiche gilt für des V. von *Trigonellin* bei *Pisum sativum*. — Das *Betonicin* (s. o.) hat die Zus. $C_7H_{13}O_3N$; das salzsaure Salz, $C_7H_{13}O_3N \cdot HCl$ bildet Prismen, aus A., sl. in W., wl. in k. A., Nadeln, aus W.; gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen gleich dem salzsauren Stachydrin Dämpfe, die sehr starke Pyrrolrk. gaben. Das Chloraurat, $C_7H_{13}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist weit leichter l. in W. als das Stachydrinsalz. Die Base ist vielleicht ein *Oxystachydrin* (*Dimethylbetain des Oxypropolins*); das salzsaure Salz besitzt in wss. Lsg. saure Rk.; die Lsg. gibt mit den sogenannten Alkaloidreagenzien Rkk., die mit denjenigen des *Betains* übereinstimmen. Die wss. Lsg. der freien Base zeigte neutrale Rk., sie ist wl. in k. A.; sie erwies sich als optisch-aktiv, u. zwar

als rechtsdrehend. — Bezüglich des Stachhydringehaltes junger und alter Blätter von *Citrus aurantium* L. stellten Vff. fest, daß erstere eine größere Ausbeute als die alten lieferten, also prozentig reicher an Stachhydrin waren; daraus ist aber nicht zu schließen, daß während der Weiterentw. der jungen Blätter ein Verbrauch von Stachhydrin stattfand; dies würde nur anzunehmen sein, wenn 100 Stück junge Blätter eine größere absolute Stachhydrinmenge einschlossen, als 100 Stück alte Blätter, was aber nicht der Fall ist.

Die Ergebnisse über das V. von Betain in *Vicia sativa* L. und von Trigonellin in *Pisum sativum* L. ziehen Vff. zur Beantwortung der Fragen nach dem physiologischen Verhalten der Betaine in den Pflanzen heran. Von den Untersuchungsergebnissen sei hier folgendes erwähnt: Von *Vicia sativa* lieferten 1000 Stück Samen 0,132 g, 1000 Stück Pflanzen (ohne die Wurzeln) 0,700 g Betain, also mehr als 5 mal soviel Betain als die Samen, aus denen sie entstanden waren. Überblickt man die über das Auftreten des Betains in den verschiedenen Wachstumsperioden und Pflanzenteilen gemachten Beobachtungen, so sieht man, daß ein Verbrauch dieser Base beim pflanzlichen Stoffwechsel nicht nachgewiesen werden konnte. Das Betain spielt also nicht die Rolle eines Reservestoffes und verhält sich anders als die bei der Proteinsynthese zur Verwendung kommenden Stickstoffverb. — Von *Pisum sativum* lieferten 1000 Stück Samen 0,140 g, 1000 Stück Pflanzen (ohne Wurzeln) 0,731 g Trigonellin; auch hier liegt kein Anhaltspunkt dafür vor, daß diese Base die Rolle eines Reservestoffes spielt. — In dem letzten Abschnitt ihrer Arbeit besprechen Vff. ausführlich die Frage nach der Entstehung der Betaine in den Pflanzen und dem Zweck ihrer B. — Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit die B. darauf zurückführen, daß gewisse beim Eiweißabbau entstandene Aminosäuren am N vollständig methyliert werden. — Die Vermutung der Vff., daß die Betaine Abfallstoffe sind, d. h. Nebenprodd. des Stoffwechsels, die an den physiologischen Vorgängen sich nicht mehr beteiligen, halten Vff. trotz der gegenteiligen, sich allerdings nur auf das Betain, $C_5H_{11}O_2N$, beziehenden Ansicht STANEKS (S. 424) für berechtigt und begründen dieses eingehend. — Nach Ansicht der Vff. verhalten sich die Betaine ähnlich wie die Alkaloide, verrichten also keine wichtigen physiologischen Funktionen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 258—90. 18/1. 1912. [27/11. 1911.] Zürich. Agrikulturehem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Georg Buchner, *Anormales Bienenwachs*. Analysen einiger Wachse, die sich ganz wie die früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 128; C. 1910. I. 1846) untersuchten beiden afrikanischen Wachsproben verhalten. Es hat bei diesen Wachsen eine Verschiebung zwischen den Wachsbestandteilen derart stattgefunden, daß bei schwach erhöhter freier S. die Menge des Wachsesters vermindert war, während sich die der KW-stoffe vermehrt hatte. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 90—91. 15/3. [1/3.] München. Öffentl. chem.-techn. Unters.-Lab.) RÜHLE.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Lokalisation und Verteilung des ätherischen Öles in Seseli Bocconi und in Crithmum maritimum Linn.* (Gazz. chim. ital. 42. I. 185—93. 11/3. — C. 1912. I. 357.) GRIMME.

H. W. Emerson und E. R. Weidlein, *Jamaicacampher*. Vff. haben die Qualität und die Menge des *Camphers* und Öles, welches aus den Blättern und Zweigen des auf Jamaica wachsenden Campherbaumes erhalten ist, einer eingehenden Unters. unterzogen. Grüne Blätter, die während des Transportes 26,8%, 29,3% und 27% Verlust erlitten haben, geben bei der Dest. mit Wasserdampf eine Ausbeute von 2,4% an rohem Campher und Öl. Eine Probe, die feucht und mit Schimmelpilzen bedeckt angekommen war, ergab bei einem Gewichtsverlust von

26,6% auf dem Transporte nur 1,8% an Campher und Öl. Blätter aus dem Inneren des Ballens gaben eine andere Ausbeute als die dem äußeren Teile entnommenen. Durch Pressen wird der Campher von dem Öl getrennt. 1,3% der Ausbeute der grünen Blätter bestehen aus Campher, 0,54% aus Campheröl und 0,4% aus W. Getrocknete Blätter, die auf dem Transporte ca. 5% verloren haben, geben bei der Dest. 2,54% an flüchtigen Prodd., die zu 1,6% aus reinem Campher, 0,5% aus Campheröl und dem Rest aus W. bestehen. Blätter eines abgestorbenen Campherbaumes ergaben bei einem Gewichtsverlust beim Transport von 37 $\frac{1}{2}$ % nur 1,4% flüchtige Bestandteile, die allerdings wenig Campheröl enthalten.

Die grünen Zweige ergeben eine Ausbeute von 1,16%, die flüchtigen Prodd. bestehen zu 50% aus Campher, 22% aus Campheröl, der Rest ist gel. W. und Verlust. Trockene Zweige ergeben ein Prod. in einer Ausbeute von 0,5445%, auf reinen Campher berechnet. Aus dem Holz erhält man 0,61% reinen Campher. F. des gereinigten Camphers ist 177°, Kp. 204,5°, $\alpha_D = 42,82^\circ$, D. 0,980. In einer Reihe von Tabellen sind die Ergebnisse der fraktionierten Dest. der erhaltenen Campheröle zusammengestellt. D. des aus trockenen Blättern erhaltenen, von Campher befreiten Öles beträgt 0,915. Die über 215° sd. Menge beträgt 18,5%. Die Fraktionen bis 195° enthalten hauptsächlich Pinen, Phellandren, Cineol und Dipenten neben wenig Campher. Über 195° wird ein gelbes, hauptsächlich aus Campher bestehendes Öl und ein rotes Öl erhalten, welches Safrol enthält. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 33—36. Januar 1912. [1/11. 1911.] Univ. of Kansas. Dep. of Industr. Research.)

STEINHORST.

J. H. Hoseason und O. Klug, *Vorläufige Bemerkungen über die Prüfung verschiedener Stocklacks und Schellacks*. Vff. haben verschiedene Proben Stocklack, die verschiedene Ernten mehrerer Jahre umfassen, untersucht, insbesondere um festzustellen, ob das Harz des Stocklacks tatsächlich einerlei Art ist, wie bisher angenommen zu werden scheint. Bisherige Unterss. über Lackharz (vgl. SINGH, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1435; C. 1911. I. 517) scheinen an mehr oder weniger reinen Proben des bereits bearbeiteten Harzes (shellac oder button lac) angestellt worden zu sein u. nicht, wie es den Vff. möglich war, an aus dem Rohmaterial unmittelbar gewonnenem Harze. Die Bestandteile des Stocklacks sind Wachs, Harz, wasserlöslicher und unl. Farbstoff, Teile von Insekten, holzige Stoffe und Feuchtigkeit (vgl. UNVERDORBEN, POGGENDORFFS Ann. 1828. 14. 16; TSCHIRCH, die Harze u. die Harzbehälter, Leipzig, 1900). Vff. haben untersucht 9 authentische indische Stocklacks und je 1 Stocklack aus Assam, Siam und Rangoon. Außerdem wurden noch untersucht einige Proben Schellack und Buttonlack. Zum Zwecke der Unters. wurden 5 g der fein gemahlene Probe zunächst mit w. W. 24 Stdn. maceriert (gefärbter wss. Auszug) u. der Rückstand nach dem Trocknen mit 90%ig. Methylalkohol erschöpft. Die alkoh. Lsg. wurde auf etwa 20 ccm eingengt und diese auf Baumwolle getropft. Nach dem Trocknen wurde die Baumwolle mit k. Ä. (über Na destilliert) so schnell als möglich ausgezogen, da das in Ä. unl. Harz große Neigung zeigt, sich zu verändern. Darauf wird die Wolle mit reinem Äthylalkohol ausgezogen. Der äth. Auszug wird eingedunstet und der Rückstand mit A. zu 50 ccm gel.; in 5 ccm dieser Lsg. wird der Gehalt an Harz durch Eindunsten bestimmt, in 20 ccm die Jodzahl nach HÜBL. Der alkoh. Auszug wird auf 100 ccm gebracht und wie vorstehend darin der Harzgehalt u. die Jodzahl bestimmt. Der Rückstand von der Extraktion mit Methylalkohol wird mit Chlf. ausgezogen, wobei Wachs mit einer geringen Menge einer braunen Substanz in Lsg. geht, die Vff. mit als Wachs bestimmt haben. Zur Best. der Jodzahl wurden 20—25 ccm der alkoh. Harzlg. mit 25 ccm der HÜBL'schen Lsg. versetzt; nach 18 Stdn. wurden 25 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zugefügt und nach 1 Stde. mit 250 ccm W. verd. und mit

$\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Nach den Ergebnissen der Unterss. der Vff. schwanken die Gehalte an (%):

bei	Wachs	Wasserauszug	l. in Ä.	Jodzahl
Stocklack (12 Proben)	von 3,6 — 5,52	von 2,46 — 6,95	v. 17,01 — 28,82	von 4,5 — 13,9
Buttonlack (6 Proben)	von 1,16 — 6,7	—	v. 21,88 — 48,75	von 8,2 — 23,5 (3 Proben)
Schellack (4 Proben)	von 3,56 — 5,55	—	v. 20,25 — 30,25	von 10,1 — 21,6 (3 Proben)

bei	unl. in Ä.	Jodzahl	Rückstand	Asche
Stocklack (12 Proben)	v. 35,25 — 61,0	von 2,6 — 7,4	von 6,7 — 23,63	von 0,55 — 7,8
Buttonlack (6 Proben)	v. 40,0 — 69,83	von 2,2 — 3,2 (3 Proben)	von 0 — 1,35	—
Schellack (4 Proben)	v. 61,4 — 72,75	von 2,1 — 3,4 (3 Proben)	von 0,7 — 1,55	—

Von den 4 Proben Schellack stammte 1 Probe aus Rangoon, die anderen 3 aus Indien. Arsensulfid war vorhanden in den 4 Proben Schellack u. in 5 Proben Buttonlack. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 165—68. 29/2. [12/1.*]) RÜHLE.

Luigi Bernardini und Giuseppe Morelli, *Physiologische Wirkung des Magnesiums in der grünen Pflanze*. In einer früheren Mitteilung (vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 42. 369; C. 1909. II. 857) wurde gezeigt, daß die Assimilation der P_2O_5 durch die Pflanze abhängig ist von dem Verhältnis: $\frac{CaO}{MgO} : P_2O_5$. Sehr schön läßt sich dies aus den Verss. der Vff. mit Reiskörnern ersehen. Der Reisembryo enthält große Mengen P_2O_5 als Magnesiumsalz des Hexaphosphorsäureesters des Inosits. Die Verss. wurden angestellt mit dem normalen Korn, im Dunkeln und im Hellen gekeimten Korn. An der Hand mehrerer Tabellen wird der Beweis geführt, daß bei der Keimung im Dunkeln das Phytin progressiv dem Wachstum gespalten wird in P_2O_5 u. in W. u. HCl l. MgO, der Gehalt an Phosphatiden verschwindet vollständig. Bei der Lichtkeimung steigt der Gehalt an Phosphatiden beständig, der Gehalt an l. MgO nimmt ab, ein neuer Beweis für die Annahme, daß Magnesium ein wichtiger Baustein für den Aufbau des Chlorophylls ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 357—62. 3/3. Portici. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

G. Diena, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Rhodanfütterung*. Die mit der Rhodaneißverb. Rhodalzid angestellten Unterss. hatten folgende Ergebnisse: Nach der Gabe von Rhodalzidtabletten per os erscheint eine deutliche Rhodanatr. fast in allen untersuchten Secreten, im Speichel, Magensaft, Pankreassaft und Duodenalinhalt, wie sie vorher nicht vorhanden waren. Nur ein Übertritt des Rhodans in die Galle blieb zweifelhaft. Es herrscht jedoch eine große Verschiedenheit sowohl in der Menge des ausgeschiedenen Rhodans, die man aus der Intensität der Rotfärbung bei der Rk. erkennen kann, als auch in der Zeit, die zwischen der Fütterung und dem Auftreten der Rhodanrk. liegt. — Unterss. über den Einfluß des Rhodans auf den N-Stoffwechsel bestätigen den günstigen Einfluß der Rhodandarreichung bei harnsaurer Diathese. (Biochem. Ztschr. 39. 12—20. 4/3. [6/1.] Experim.-biol. Abt. Pathol. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

M. Rothermundt und **J. Dale**, *Experimentelle Studien über die Wirkungsweise des Atoxyls in vitro und im Tierkörper*. Die Verss. sprechen dafür, daß die Wrkg. des Atoxyls auf Trypanosomen eine direkte ist, und daß das Atoxyl als solches, oder erst nachdem es in der Parasitenzelle selbst reduziert, bezw. in die trypanozide Verbindung übergeführt ist, eine trypanozide Wirkung zu entfalten vermag. Hingegen können aus den Verss. weder für die Theorie, daß das Atoxyl seitens des Tierkörpers reduziert wird und nun als Reduktionskörper wirkt, noch für die Anschauung, daß das Atoxyl indirekt, wie z. B. durch B. von giftigen Zelleiweißverb. wirkt, Stützen gewonnen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 565—94. 1/3. 1912. [24/11. 1911.] Bern. Inst. zur Erforschung der Infektionskrankheiten der Univ.)
PROSKAUER.

Reginald R. Bennett und **F. W. Gamble**, *Osmotischer Druck und physiologisches Verhalten*. In der Arbeit wird der Nachweis geführt, daß Arzneimittel-lsgg. zu subcutanem Gebrauch nur dann vollständig wirksam sind, wenn ihre D. mit der des Blutserums annähernd übereinstimmt. Es wird als bestes Lösungsmittel physiologische NaCl-Lsg. empfohlen. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 354—59. 16/3. London.)
GRIMME.

Raphael Dubois, *Die Muschel- und Perlenclasmotose: ihre Rolle bei der Bildung der Schalen und Perlen der Mollusken*. Im Anschluß an eine Publikation von RUBBEL (Marburg 1911) faßt Vf. die Ergebnisse seiner eigenen Unterss. in folgender Weise zusammen. Der Mechanismus der B. der Perle und der Muschel ist der gleiche. Dieser Mechanismus besteht nicht in einer, sondern in zwei verschiedenen Sekretionen. Die eine Sekretion erfolgt durch die sog. Epithelien und führt zur B. des Schalenskeletts, die andere durch Clasmotose wandernder, kalkführender Elemente; letztere ergibt die organische, kalkhaltige M. Die komplizierte Konstruktion der Muschel und Perle umfaßt also die Tätigkeit des Zimmermanns und diejenige des Maurers. — Es existieren zwei Arten von Margaritose oder Perlenkrankheit, eine parasitäre und eine nicht parasitäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 667—69. [4/3.*])
DÜSTERBEHN.

L. E. Walbum, *Der Einfluß der Eiweißkonzentration auf die Resorptionsgeschwindigkeit der Antikörper bei subcutaner und intramuskularer Injektion*. Die Schnelligkeit, womit Coliagglutinin (von Ziegen) von Kaninchen sowohl vom subcutanen, als auch vom Muskelgewebe resorbiert wird, hängt in hohem Grade ab von der Eiweißkonzentration des injizierten Serums, so daß z. B. ein konz. Serum mit etwa 15% Eiweiß viel langsamer, als das entsprechende n., nicht konz. Serum mit 6,2% Eiweiß resorbiert wird. Wenn das konz. Eiweiß mittels 0,9%ig. NaCl-Lsg. zu derselben Eiweißkonzentration wie das nicht konz. Serum verd. wird, wird die Resorptionsgeschwindigkeit die gleiche. — Die Resorption von Coliagglutinin aus dem subcutanen Gewebe geht am schnellsten bei einem Eiweißgehalte von ca. 7% im Serum vor sich, während Sera sowohl mit größerer (10 und 15%), als auch mit kleinerer (4 und 1%) Eiweißkonzentration langsamer resorbiert werden. Die Resorption des Coliagglutinins aus dem Muskelgewebe verhält sich etwas anders, indem die Resorptionsgeschwindigkeit hier umgekehrt proportional mit der Eiweißkonzentration zu sein scheint; die Resorption von der Peritonealhöhle aus scheint von der Eiweißkonzentration nicht abzuhängen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experim. Therap. I. Tl. 12. 546—64. 1/3. 1912. [1/11. 1911.] Kopenhagen. Staatliches Serum-Inst.)
PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ludwig Bitter, *Über das Absterben von Bakterien auf den wichtigeren Metallen und Baumaterialien.* Einer größeren Anzahl von Metallen kommen erhebliche bakterienfeindliche Kräfte gegen darauf unter natürlichen Verhältnissen eintrocknende Keime zu. Die Reihenfolge der untersuchten Metalle hinsichtlich ihrer keimtötenden Kraft ist ungefähr folgende: Cu, Messing, Ag, Au, Pt, Pb, Gußeisen, Stahl, Al, Ni, Zn, Sn. Das Absterben der Bakterien wird auf den Metallen, aber ebenso auf allen anderen, auch den sog. indifferenten Objekten durch nachträglichen Anfeuchten wesentlich beschleunigt. Für die Schnelligkeit des Zugrundegehens der Keime auf den Metallen und den anderen geprüften Objekten ist es durchschnittlich gleichgültig, ob man Leitungswasseraufschwemmungen oder Bouillonkulturen der auszustreuenden Bakterien verwendet. Eine Aufhebung oder starke Einschränkung der bakterientötenden Eigenschaften der Metalle konnte dadurch nicht erreicht werden, daß als Aufschwemmungsmedium statt Leitungswasser n. Urin genommen wurde. Für die Intensität der Desinfektionswrkg. der Metalle ist es scheinbar gleichgültig, ob sie sich in reinem und blankgeputztem oder beschmutztem n. oxydiertem Zustande befinden.

Während den sog. desinfizierenden Wand- und Fußbodenanstrichen erhebliche keimtötende Eigenschaften zukommen, die dem dabei verwendeten Leinöl zuschreiben sind, die nach verhältnismäßig kurzer Zeit aber unwirksam werden, zeigt *Linoleum* scheinbar dauernd ein stark bakterienfeindliches Verhalten. Auf allen glatten Oberflächen sterben die Keime im allgemeinen schneller ab, wie auf rauhen. Auf poliertem Marmor z. B. zeigen Typhuserreger eine kürzere Lebensdauer, wie auf unpoliertem. Alle untersuchten *Glassorten* zeigten ebenso wie reines Quarz deutlich baktericiden Charakter. Die verschiedenen bei der Bau- u. Möbeltischlerei gebräuchlichen Hölzer bieten den darauf eintrocknenden Bakterien durchweg günstige Bedingungen für eine längere Lebensdauer. Polieren, Beizen etc. verleiht den Hölzern außer der dadurch bedingten Glätte keine dauernden bakterienschädlichen Eigenschaften. Auf Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen hielten sich trotz verschiedenartigster Witterungs- und Klimaeinflüsse über 28 Jahre lang lebensfähig und virulent. In trockner Erde oder Sand gehen *Bac. typhi*, *paratyphi B* und *Bact. coli* innerhalb 8 Tagen, *Staphylococcus aureus* noch nicht nach 60 Tagen zugrunde. In denselben feuchten Substraten sind sämtliche genannten Mikroorganismen nach 60 Tagen noch lebensfähig. (*Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh.* 69. 483—512. Kiel. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

A. Osterwalder, *Eine neue Gärungsmonilia, Monilia vini n. sp.* Aus einem vergorenen Apfelwein mit starkem Säurerückgang wurde die *Monilia vini* isoliert und rein gezüchtet. Sie erwies sich als eine ziemlich starke Gärhefe (Unterhefe), unter den bisher bekannten wohl die gärkräftigste. Obst- u. Traubenweine werden von ihr vollständig vergoren, bei Luftzutritt rascher, als bei teilweisem Luftabschluß. Die neue *Monilia* vermag auch bei hohem Säuregehalt, z. B. bei 12⁰/₁₀₀ Äpfelsäure, sich gut zu entwickeln, u. in vergorenen Weinen, z. B. mit 4 Gew.⁰/₁₀₀ A. noch Zucker zu vergären. Bei der Vergärung von Obst- und Traubensäften bildet die neue *Monilia* — ähnlich den Vertretern von *Saccharomyces ellipsoides* oder *Pastorianus*rassen — neben A. flüchtige und nichtflüchtige S. (darunter Milchsäure). Da *Monilia vini* von den gewöhnlichen Weinhefen in der Gärkraft übertröffen wird, so vermag dieselbe während der Gärung keinen oder jedenfalls nicht erheblichen Einfluß auf dieselbe zu gewinnen. Es scheint aber, daß der Pilz nach der Gärung, sofern noch etwas Zucker vorhanden ist, eine Nachgärung her-

hervorzurufen vermag, die für den Wein von Vorteil sein kann. Unangenehm riechende oder schmeckende Gär- oder Stoffwechselprod. wurden von ihr nicht erzeugt.

Die *Monilia* vergärt am besten Lävulose und Dextrose, dann die Saccharose, Lactose, Galaktose und weniger gut Maltose; aus der letzteren, sowie Dextrose u. Lävulose wird ziemlich viel flüchtige S. erzeugt. Raffinose, Arabinose, α -Methylglucosid und Mannit werden nicht vergoren; der Pilz ist zwar im Hefeauszug mit den entsprechenden Verbb. gewachsen, hat aber nur Spuren von A. erzeugt. Die *Monilia* vermag den Rohrzucker auch außerhalb der Zelle zu invertieren, wenn auch langsam, und unterscheidet sich dadurch von *Monilia caudida* (Bonorden) Hansen.

Vf. beschreibt die morphologischen und kulturellen Eigenschaften des Pilzes; Sporenbildung trat nie ein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 258—72. 2/3. 1912. [15/12. 1911.] Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Henri Schwerts, *Megalothrix, eine neue Eisenbakterie*. Bei der mkr. Unters. von etwa 1600 eisen- und manganhaltigen Schlammproben von WW. aus allen Gegenden Zentraleuropas und Zentralafrikas beobachtete Vf. zahlreiche Eisenbakterien, die sich keiner der bisher beschriebenen Arten dieser Gruppe anreihen ließen. Vf. beschreibt diesen Organismus, der für die Wasserversorgung Beachtung verdient, genauer und erläutert seine Eigenschaften an Photogrammen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 273—76. 2/3. Lüttich. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Über Eisenbakterien*. Die Abhandlung beschäftigt sich vorzugsweise mit der für die Wasserversorgung wichtigen Frage der Züchtung von *Crenothrix polyspora* Cohn. Die Vermehrung dieses Wasserpilzes auf künstlichen festen und in fl. Nährböden mit und ohne Zusatz organischer Stoffe ist zwar gelungen, jedoch ist eine Reinzucht hierbei nicht erzielt worden. Die Plattenkulturen ergaben in sichtbarer Form die Aufspeicherung von Fe und Mn; die Einsaat von *Aspergillus* in Reinkultur zeigte, daß außer den Eisenbakterien auch Schimmelpilze auf geeigneten Nährböden Fe und Mn aufspeichern. Möglicherweise haben noch andere Mikroben dieselbe Fähigkeit. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 277—89. 2/3. München.) PROSKAUER.

Alb. Fischer und **E. Buch Andersen**, *Experimentelles über die Säurebildung des *Bacterium coli**. Vf. verfolgten den stufenweisen Verlauf der Säurebildung, um eine Kurve zu erhalten, die für den betreffenden Stamm typisch ist. Die Versuchsbedingungen wurden bei den Reihen absolut gleich bezüglich Menge der Nährfl., ihrer Zus., der angewandten Base u. Temp., bei der die Säurebildung stattfindet, gewählt. Als Nährboden wurde eine Lsg. von Peptonwasser mit 1% Pepton und 96,5% W., 2% Lactose u. 0,5% NaCl benutzt. Als Indicator für die Titrierungen mit $\frac{1}{100}$ -n. Alkali diente Phenolphthalein. — Unter den gewählten Versuchsbedingungen zeigte die Säurekurve stets den gleichen Verlauf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 289—92. 2/3. 1912. [15/12. 1911.] Kopenhagen.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Freiherr von Walther, *Die Bekämpfung der Krankheitsüberträger*. Der Vf. gibt einen Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der prophylak-

tischen Bekämpfung der *Krankheitsüberträger*. Besonders eingehend wird die Verwendung der *schwefligen Säure* besprochen (Desinfektion von Schiffen, Saatgut etc.). Der Vf. empfiehlt einen von ihm konstruierten *Schwefelofen*, der wegen seiner einfachen Ausführungsform auch von Laien leicht zu benutzen ist. Den Vertrieb des *App.* hat die Chemische Industrie- und Handelsgesellschaft m. b. H., Dresden A., Falkenstr. 8, übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 449—54. 8/3. [2/2.] Vortrag, gehalten in der Ortsgruppe Dresden des Vereins Deutscher Chemiker am 19/1.)

BUGGE.

Paul Poetschke, *Der Chlorgehalt der Milch*. Der Chlorgehalt der Milch, als Kochsalz ausgedrückt, schwankt in weiten Grenzen, der Durchschnitt beträgt 0,17%. Das Verhältnis von Asche zu Chlornatrium beträgt im Mittel 4,5. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 38—40. Jan. 1912. [29/10. 1911.] New-York City. LEDERLE Lab.)

STEINHORST.

M. Hohenadel, *Yoghurttrockenpräparate*. Mikroskopische, biologische und kulturelle Unterss. ergaben, daß bei den meisten Präparaten das *Bact. bulgaricum* einwandfrei vorhanden war. Unter den untersuchten Fabrikaten befand sich eines, das über 1½ Jahr alt war, u. bei dem auch das Resultat positiv war. (Pharmaz. Ztg. 57. 218—19. 16/3. Dresden.)

JUNG.

W. B. Smith, *Der Brechungsindex der gemischten Säuren der fetten Öle*. Die anormalen Zahlen des *Brechungsindex* der gemischten SS. von *Rapsöl*, *Kakaobutter* und *Oliveneröl* gaben dem Vf. Veranlassung zur Unters. dieser Zahlen; ferner sollte festgestellt werden, ob es eine allgemeine Formel für diese Konstanten gäbe. Die Zahlen 1,4991, 1,422 und 1,441 für den Brechungsindex (bei 60°) der unl. SS. von *Rapsöl*, *Kakaobutter* u. *Oliveneröl* sind nicht korrekt. Die Beziehung zwischen der Brechung des Öles und der der SS. ist abhängig von dem Prozentgehalt der SS. in den Glyceriden, dieselbe ist nahezu unabhängig von der gesamten Brechung u. dem Jodwerte. Der Brechungsindex der unl. SS. der fetten Öle ist nahe demjenigen der Öle multipliziert mit 0,9938. Für feste SS. liegt dieser Faktor, je nach der Zus. des Fettes, zwischen 0,992 und 0,994. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 36—38. Januar 1912. [1/11. 1911.] Lab. U. S. Bureau of Animal Industry.)

STEINHORST.

G. Sani, *Untersuchungen über Olivenöl*. Vf. führt an der Hand zahlreicher Beispiele den Beweis, daß die SZ. des Olivenöls desto höher ist, je länger die Früchte nach der Ernte bis zur Verarbeitung lagern. Werden sie jedoch sofort nach der Ernte schnell getrocknet, so hat auch das nach 3 Monate langem Lagern gepreßte Öl eine sehr niedrige SZ. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 364 bis 367. 3/3. Perugia. Landwirtschaft.-chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

GRIMME.

A. M. Wright, *Die chemische Zusammensetzung einiger Fleischextrakte aus Neuseeland*. Zweck der Unters. war, die vollständige Zus. solcher Extrakte zu bestimmen u. festzustellen, welche Bestandteile für deren Handelswert förderlich, u. welche von Nachteil sind. Von den früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1229; C. 1908. I. 548) angegebenen Verff. wurden heibehalten, diejenigen zur Best. von W. organischer Substanz, Salzen, Fett und Gesamt-N; zur Best. 1. der *Säure* (als Milchsäure berechnet) wurden 0,5 g in 800 ccm W. gel. und mit 1/10-n. KOH titriert (Phenolphthalein) — 2. der unl. und koagulierbaren *Proteide* geschah nach dem Verf. der Vereinigung der Agriculturchemiker (U. S. Dept. of Agric., Bureau of Chem., Bull. 107, S. 115), — 3. der *Proteosen*, mittels Zinksulfat (ebenda), — 4. der *peptonähnlichen Stoffe und Polypeptide*, durch Fällung mit den Proteosen mittels des Tanninreagens (BIGELOW und COOK, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1485; C. 1906. II. 1875), — 5. der *Fleischbasen*, im Filtrat von 4 Best. des N-Gehaltes

und Abzug des NH_3 -Stickstoffs, — 6. des NH_3 durch Dest. mit MgO (l. c. zu 2, S. 9), — 7. der *Purinbasen* nach SCHITTENHELM (U. S. Dept. of Agric., Bureau of Chem., Bull. 90, S. 129), — 8. des *Kreatins* und *Kreatinins* nach FOLINS colorimetrischem Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 223; C. 1904. I. 1109), — 9. des P_2O_5 und des *KOH* in der Asche. Die Zus. von 6 Extrakten schwankte zwischen (%)

	von	bis		von	bis
W.	14,49	17,54	Peptonähnliche Körper	} 5,40	10,99
Organische Substanz	61,31	66,50	u. Polypeptide		
Mineralstoffe	16,57	21,53	Fleischbasen	11,17	14,00
Säure	10,90	12,60	Kreatin, Kreatinin	3,90	6,60
Fett	0,33	0,45	Purinbasen	0,46	1,84
Gesamt-N	7,88	8,87	NH_3	0,52	0,90
Unl. Proteide	0,98	1,23	Cl	1,87	3,07
Koagulierbare Proteide	0,38	0,68	P_2O_5	4,60	6,24
Proteosen	10,21	15,49	KOH	6,76	8,32

Die Zus. der Mineralstoffe war (%); Unl. 0,24—1,32, Fe_2O_3 0,19—0,41, CaO 0,28—1,37, MgO 0,27—1,34, KOH 36,74—41,53, NaOH 6,52—12,12, SO_3 1,92—3,04, P_2O_5 22,96—33,48, Cl 11,27—15,73. Die peptonähnlichen Stoffe u. die Polypeptide entsprechen dem N, der gewöhnlich als Pepton-N bezeichnet wird; da indes mit dem Filtrate vom ZnSO_4 -Nd. keine Biuretrk. erhalten wird, so liegen augenscheinlich natürliche Peptone nicht vor. Die genannten Stoffe besitzen einen bitteren Geschmack („burned“ flavour), und es ist festgestellt, daß Extrakte, die einen entschiedenen bitteren Geschmack besitzen und deshalb weniger geschätzt werden, verhältnismäßig viel solcher Stoffe enthalten. Bei den sechs untersuchten Extrakten konnte bemerkt werden, daß mit der Zunahme des Gehaltes an peptonähnlichen Stoffen der relative Wert der Extrakte abnimmt. Nach Ansicht des Vf. beruht die Ggw. solcher Stoffe in relativ größerer Menge auf einem längeren Erhitzen des fl. Extraktes bei hohen Temp., da ein schnell im Vakuum bei niederer Temp. eingedickter Saft nur wenig davon enthält (vgl. Trans. N. Z. Inst. 43. 7; Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1197; C. 1911. II. 1955). (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 176—77. 29/2. 1912. [15/11.* 1911.] RÜHLE.

Henry A. Kohman, *Das sogenannte „salt-rising“-Brot und ein Vergleich desselben mit dem Sauerteigbrote*. In Amerika wird ein „salt-rising“-Brot genanntes Brot vielfach verwendet. Aus Kornmehl, Salz und Soda, die gut gemischt in kochende Milch oder W. gerührt werden, stellt man den sogen. Schlagteig her. Das Brot unterliegt vor dem Backen einer freiwilligen Gärung. Über die Broterzeugung liegen ganz verschieden lautende Angaben vor. Vf. hat nachgewiesen, daß die Gärungserreger Bakterien, die aus Kornmehl stammen, sind. Hefearten wirken nicht mit. Die Temp. des gärenden Teiges ist auf die Bakterienflora von Einfluß. *Bacillus levans*, der wahrscheinlich in die Coligruppe gehört, ist durch Reinkultur isoliert. Die Materialverluste beim Gären des „salt-rising“-Brottes sind im Vergleich zum Sauerteigbrote geringer. A. wird im „salt-rising“-Brot nicht gebildet. Die gebildeten Gase sind leichter als beim Sauerteigbrot und bestehen zu $\frac{1}{3}$ Tln. aus CO_2 und zu $\frac{2}{3}$ Tln. aus Wasserstoff, KW-stoffe sind nicht vorhanden. Die Einzelheiten der in vielen Tabellen zusammengestellten Untersuchungsergebnisse sind im Original einzusehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 20—30. Januar 1912. [12/10. 1911.] 100—6. Februar 1912. [12/10. 1911.] Lawrence. Univ. of Kansas. Dep. of Ind. Research.) STEINHORST.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. F. Herbert Smith und G. T. Prior, *Fermorit*. Diesen Namen erhält ein neues Arsenat und Phosphat von Ca und Sr, welches augenscheinlich dem hexagonalen System angehört, meist aber massig auftritt. Es besitzt Fettglanz, rötliche bis weiße Farbe und ist durchsichtig. Härte 5, D. 3,518. Nach der unten stehenden Analyse ist die Formel $3[(Ca, Sr)_2(P, As)_2O_8] \cdot Ca(OH, F)_2$ analog der des Apatits. Der Fundort ist Sitapar, Chhindwaradistrikt, Zentralindien.

As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CaO	SrO	F	H ₂ O	Unl.	Summe
25,23	20,11	44,34	9,93	0,83	Sp.	0,08	100,52.

(Min. Mag. 16. 84; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 294.) ETZOLD.

Charles H. Warren, *Die Ilmenitgesteine bei St. Urbain, Quebec*. Ein neues Vorkommnis von Rutil und Sapphirin. Im Kirchspiel St. Urbain, Quebec, kommen in einem Anorthosit große Massen von Titaneisenerz vor, welche hauptsächlich aus Ilmenit und Hämatit mit accessorischem Andesin, grünem Spinell und Biotit bestehen. Eine dieser Massen enthält als wesentlichen Gemengteil lokal Rutil (ca. 15%) und außerdem in geringerer Menge Sapphirin (3—5%). Der letztere reichert sich besonders dort an, wo auch der Plagioklas an Menge zunimmt, und trennt diesen in Gestalt schmaler Bänder vom Ilmenit. Das Rutil-sapphiringestein bildet scharf begrenzte Massen im Ilmenitgestein und scheint magmatischen Ursprungs zu sein, also Ausscheidungen darzustellen, welche reich an Titansäure, ärmer an MgO und Tonerde, aber frei von SiO₂ sind. Nach der unten stehenden Analyse ähnelt der Sapphirin dem von Vizagapatam, Indien, für beide läßt sich eine einfache Formel nicht aufstellen, so daß der Gedanke an feste Lsgg. nahe liegt. Der mkr. und chemischen Unters. nach besteht das Titaneisen der beschriebenen Gesteine aus innigen, sehr feinen, lamellaren Verwachsungen von Ilmenit und Hämatit, in denen letzterer ein Fünftel der Gesamtmasse ausmacht. In dieser Weise mag der Hämatit häufig in Fe₂O₃-führenden Ilmeniten zugegen sein. Die chemische Analyse läßt das rutilreiche Gestein als einzigartig, einen neuen ultrabasischen Typus von Eruptivgesteinen repräsentierend erkennen. Für dasselbe wird die Bezeichnung *Urbainit* vorgeschlagen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Summe	D.
13,44	62,98	9,08	15,28	100,78	3,5.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 263—77. März. Boston, Mass.) ETZOLD.

J. G. F. Elsmann, *Schwefel in Westindien*. Hinweis auf das bedeutsame V. von Schwefel auf der Insel Saba bei der holländischen Kolonie Curaçao in Westindien und auf das große Absatzgebiet, welches Amerika für diesen bildet. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 214—15. 16/3. Amsterdam.) BLOCH.

A. Lacroix, *Die körnigen, in die basaltischen Breccien auf Réunion intrudierten Gesteine und ihre Bedeutung für die Erklärung des Ursprungs der homöogenen Einschlüsse vulkanischer Gesteine*. In den jungtertiären basaltischen Breccien auf Réunion treten außer den vorherrschenden basaltischen und trachytischen Gängen auch solche echter körniger Syenite, Gabbros und Peridotite auf, welche sonst für Tiefengesteine gehalten werden. Solche Gesteine haben sich also nicht nur in großer Tiefe gebildet, sondern sind auch unter einer relativ schwachen Decke lockeren Materials entstanden und entstehen zweifellos noch jetzt an den Flanken

tätiger Vulkane, wie Vf. am Mt. Pelée studieren konnte. Die homöogenen Einschlüsse kann man erklären entweder als Differentiationsprodd. des umgebenden Magmas selbst oder als mitgerissene Bruchstücke von vollkristallinen, wie oben gezeigt, an den Flanken der Vulkane entstandenen Gesteinsgängen. Auch diese vollkristallinen Einschlüsse brauchen also keineswegs, wie seither angenommen wurde, aus großen Tiefen zu stammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 630 bis 635. 4/3.) ERTZOLD.

W. Ipatiew, *Zur Frage über die Entstehung der Naphtha*. Es wird der derzeitige Stand dieser Frage diskutiert und der Grund festgestellt, weswegen die organische Hypothese so schnell die mineralische verdrängte. Zu diesem Zweck werden die experimentellen Daten, die zu ihrer Annahme führten, analysiert. Der ähnliche Charakter der Zus. von den bei Druckzers. organischer Substanzen erhaltenen Gasen mit solchen, welche aus Naphthaquellen entweichen, wird an den bei Zers. von Äthylalkohol auftretenden Gasen (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 786; C. 1904. II. 1020) u. Gasen aus den Naphthaquellen von Surachan (4,5% CO₂, 2,2% CO, 92,3% C_nH_{2n+2}, 0,9% C_nH_{2n}) demonstriert. Durch Einfluß von Temp., Druck, Zeit und von Katalysatoren, die nach des Vf. Verss. eine große Rolle bei pyrogenetischen Zers. organischer Substanzen spielen, kann demnach ebensowohl das Vorfinden verschiedener Prodd. in Naphtha als auch der ungleiche Charakter verschiedener Naphtha leicht erklärt werden. Die chemischen Unterss. von ENGLER u. a. unterstützen zurzeit die Grundideen der organischen Naphthaentstehung genügend.

Die mineralische Hypothese, die von BERTHELOT ausgesprochen und besonders durch MENDELEJEV entwickelt worden ist, gründet sich hauptsächlich auf Unterss. von HAHN (LIEBIGS Ann. 129. 57) und CLOËZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 78. 1565). Der Vf. prüfte nach, inwieweit die Unterss. von CLOËZ als Grundlage zur Annahme der mineralischen Hypothese der Naphthaentstehung vom chemischen Standpunkt aus dienen können. Er ließ auf verschiedene Sorten Gußeisen (Mangangußeisen mit 5% C, weißes Gußeisen von C 4,5%, Si 0,31%, Mn 0,43%, S 0%, P 0,027% und gewöhnliches graues Gußeisen) ein Jahr lang verd. HCl (1 Vol. HCl, D. 1,19 mit 2 Vol. H₂O verd.) bei 80–90° einwirken und führte die Prodd. durch Waschflaschen mit W., CuSO₄-Lsg. u. Brom. Die so erhaltenen Gase enthalten nach dem Durchleiten durch W. außer H (durchschnittlich 83,6%) eine bedeutende Menge Grenzkohlenwasserstoffe (11,6%) und wenig Olefine (4%). Die aus den Bromiden ausgesonderten Körper oder die direkt als Kondensat gesammelten fl. Prodd. enthielten gar keine Grenzkohlenwasserstoffe und bestanden nur aus Äthylenkohlenwasserstoffen (Äthylen, Propylen, Butylen [kein Isobutylen], Amylene, Hexylene, Heptylene und Octylene u. höhere) mit geringer Beimischung, wahrscheinlich von Polymethylenkohlenwasserstoffen in höheren Fraktionen. — Da also fast ausschließlich Äthylenkohlenwasserstoffe erhalten worden sind, so genügen die Unterss. von HAHN u. CLOËZ — bei gewöhnlichem Druck ausgeführt — allein nicht, um die mineralische Hypothese vom chemischen Standpunkt aus zu erklären. Erst bei Hinzuziehung der Polymerisationsfähigkeit des Äthylens (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2978; C. 1911. II. 1777), sowie anderer Äthylenkohlenwasserstoffe unter Einfluß von Hitze und Druck, sowie der katalytischen Einflüsse bei sekundären Prozessen, welche die Naphtha erleidet, sind die gegen die mineralische Hypothese aufgestellten Einwände zu widerlegen.

Erklären also die Unterss. über Zers. organischer Verbb. und über die bei niedrigen Tempp. vor sich gehende Polymerisation der einfachsten organischen Verbb. genügend gut die organische wie die anorganische Hypothese, so gibt der Vf. doch der organischen den Vorzug, auch aus anderen im Original angeführten

Gründen. Ihre endgültige Bestätigung muß jedoch erst durch geologische Unterss. erbracht werden, ohne welche die Aufstellung neuer Hypothesen nicht angebracht ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1437—45; Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 800—8. 4/12. 1911. Chem. Lab. Artillerie-Akad. St. Petersburg.) BLOCH.

J. B. Cohen und C. P. Finn, *Paraffine aus einem Kohlenflöz in Yorkshire*. Im Haigh-Moor-Flöz der Hemsworthgruben fanden sich die Schichten in der Umgebung einer Verwerfungsspalte mit einem Öl getränkt, das zunächst gelb war, an der Luft aber dunkelbraun und halbfest wurde. Bei der Dest. unter 20 mm Druck ergaben sich folgende Fraktionen: 1. 70—150, Menge 8%, blaßgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit. 2. 150—200, 8,5%, Aussehen wie 1. 3. 200—250, 10%, fast farblose, teilweise erstarrende Flüssigkeit. 4. 250—260, 6%, gelb. 5. 260—300, 13%, dunkelgelb. 6. 300—350, 18%, dunkelgelb. Auch die Fraktionen 4—6 erstarrten zum Teil. — Fraktion 1. hat Kp. 160—266°, D.₂₀ 0,7755, besteht aus Paraffinen der Reihen C₁₀H₂₂—C₁₆H₃₄. — Fraktion 2. hat Kp.₃₀ 140—240°, D. 0,7969, entwickelt mit Br langsam HBr. — Fraktion 3, Kp.₂₅ 170—220°, D. 0,8071; der feste Anteil bildet farblose Blätter (aus Essigester), F. 43—45°, nach der Molekulargewichtsbest. ein Gemisch von *Docosan*, C₂₂H₄₆, und *Tricosan*, C₂₃H₄₈. Aus den Mutterlaugen scheiden sich Blätter vom F. 38—39° ab, anscheinend C₂₀H₄₂. — Fraktion 4, der fl. Anteil hat Kp.₃₀ 210—280°, D. 0,8352, entwickelt mit Br langsam HBr. Der feste Anteil hat F. 43—48° (Krystalle aus Essigester) und besteht hauptsächlich aus *Pentacosan*, C₂₅H₅₂, und etwas *Tetracosan*, C₂₄H₅₀. — Fraktion 5 enthält *Hexacosan*, C₂₆H₅₄, Fraktion 6 den KW-stoff C₃₃H₆₈. — Auch die fl. Anteile der verschiedenen Fraktionen sind gesättigte KW-stoffe u. entsprechen also nicht den fl. ungesättigten Verb., welche die festen Petroleumparaffine begleiten. — Über die Bildungsweise dieses Paraffinvorkommens in der Kohle läßt sich nichts Sicheres aussagen; augenscheinlich sind sie durch die Verwerfungsspalte aus tieferen Schichten heraufgedrungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 12—15. 15/1. 1912. [31/11. 1911.*]) HÖHN.

Analytische Chemie.

Ewald Pyhälä, *Zur Beurteilung der Entfärbungskraft einiger als Entfärber angewandter Mineralgele*. Die Entfärbungskraft verschiedener Mineralgele gegenüber Ölen und Fetten, sowie Mineralölen läßt sich bestimmen durch Titration (unter Umschütteln) mit einer Lsg. von *Puntswaja B* (von GEBR. HEITMANN in Riga) in *Pyronaphtha*. Der (rote) Farbstoff bildet mit dem Mineralgel eine an Farblack erinnernde rote (bei einigen Gelen auch dunkelblaugrüne) Verb. (Adsorptionsverb.) Bei einigen Gelen tritt auch eine sekundäre chemische Wrkg. hervor, welche sich aber nur bei sehr schwach gefärbten Ölen in einer Steigerung des Entfärbungsvermögens geltend macht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 80—82. Febr. 1912. [29/12. 1911.] Baku.) GROSCHUFF.

J. Marek, *Organische Verbrennungsanalyse ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers*. Die Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlensäure kann nach der allgemein herrschenden Ansicht niemals eine vollständige sein, wenn die organische Substanz im Rohr und im freien Sauerstoff ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers verbrennt, auch wenn dabei das Verbrennungsrohr bis zur hellen Rotglut erhitzt wird. — Die in einem ca. 55 cm langen, mit Quecksilberschluß versehenen Rohr durchgeführten Verss. des Vf. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 511; C. 1909. II. 472) ergaben zunächst, daß auch im Verbrennungsrohr die Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, ohne daß dabei ein Sauerstoffüberträger ver-

wendet wird, sicher eine vollständige ist, wenn nur das Rohr entsprechend hoch erhitzt wird (im Innern muß eine Temp. von ca. 700° herrschen), u. wenn während der Verbrennung ein genügender Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist. Daß es Substanzen gibt, für deren vollständige Verbrennung unbedingt die helle Rotglut erforderlich ist, zeigten Verss. mit Amyrinbutyrat, Hydrochinon, Paraffin, Rohrzucker, Salicyl-, Stearin- und Weinsäure, wobei der sonst zur hellen Rotglut erhitzte Teil des Verbrennungsrohres nur bis zur dunklen Rotglut erhitzt wurde. Andererseits ergab sich, daß die Verss. bei dunkler Rotglut des Rohres auch bei Verwendung des DENNSTEDTSchen Platinsterns nicht viel günstiger ausfallen als zuvor. Manche Substanzen, z. B. Acetylsalicylsäure, Anthracen, Benzoe-, Citronen-, Oxalsäure, Campher, Naphthalin, vermögen auch bei dunkler Rotglut und ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers vollständig zu verbrennen. Man wird jedoch bei unbekanntem Substanzen das Verbrennungsrohr immer bis zur hellen Rotglut erhitzen, um exakte Analysenergebnisse zu erhalten; dabei genügt es, wenn nur ca. 5 cm des Rohres zur hellen Rotglut erhitzt werden.

Um eine gleichmäßige und relativ schnelle Vergasung der Substanz zu erzielen, verwendet man SubstanZRöhrchen aus Jenaer Glas von ca. 15 mm äußerem Durchmesser mit einer ca. 3—4 mm tiefen Einkerbung, welche das Weiterfließen der geschmolzenen Substanz verhindert. Hat man Substanzen zu verbrennen, welche viel Kohle abscheiden, so wählt man Röhrrchen mit einer ca. 3 mm weiten seitlichen Öffnung (Abbildungen der Röhrrchen, sowie der gesamten Verbrennungsapparatur und der Absorptionsapp. s. Original). Man läßt das SubstanZRöhrchen, wenn es die Art der Substanz erlaubt, so lange beim Stopfen, bis die Luft durch O verdrängt ist, fügt die Absorptionsapp. an und schiebt das Röhrrchen bis zu jenem Teilstrich, bei dem die Substanz zu vergasen beginnt; letzteres erkennt man entweder an dem im Kugelrohr des Chlorcalciumapp. sich kondensierenden Wasserdampf oder an dem im SubstanZRöhrchen auftretenden blauen oder leuchtenden Flämmchen, dessen Größe man bei genügend starkem Sauerstoffstrom durch Vor- oder Zurückschieben des Röhrrchens reguliert. Schließlich wird das ganze Röhrrchen in den bis zur beginnenden Rotglut erhitzten Teil des Verbrennungsrohres geschoben, wo die event. abgeschiedene Kohle ziemlich rasch verbrennt. — Obwohl Platin bei der Elementaranalyse (für Best. von C und H) ganz entbehrlich wäre, ist seine Benutzung doch oft angezeigt, nicht so sehr seiner katalytischen Wirkung wegen, als vielmehr zur Verhütung etwaiger Explosionen und als Indicator zur bequemen Beurteilung der Stärke der Vergasung. — Die Kohlensäure wird durch 50%ige Kalilauge und trockenen Natronkalk absorbiert. — Enthält die Substanz Stickstoff, Schwefel oder Halogen, so werden entweder 8—10 cm des vorderen Teiles des Verbrennungsrohres mit granuliertem Bleisuperoxyd beschickt, oder man bringt dieses in einem besonderen, entsprechend hergerichteten Rohr unter. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 84. 713—31. 4/12. [22/5.] 1911. Agram) HÖHN.

R. Richter, *Arbeiten über die organischen Kolloide im Abwasser*. Aus der umfangreichen Arbeit des Vf., die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben läßt, ergibt sich, daß es unmöglich ist, aus der Permanganatzahl und dem Gehalte der organischen Kolloide an organischem Stickstoff den Faulzustand eines Abwassers festzustellen. Die in der Faulkammer sich abspielenden Vorgänge sind von so komplizierter und sich stets ändernder biologischer Natur, daß ihnen mit gewöhnlichen chemischen Untersuchungsmethoden nicht beizukommen ist. (Pharm. Zentralhalle 53. 215—26. 29/2. 247—57. 7/3. 276—85. 14/3. 311—17. 21/3. Groß-Schweidnitz i. Sa. Anstaltsapotheke.) GRIMME.

Lucien Cavel, *Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der organischen Substanzen in Wasser mit Kaliumpermanganat*. An der Hand zahlreicher Tabellen

bringt Vf. den Beweis, daß bei der Best. die Kochart ohne Einfluß ist, von sehr großer Bedeutung dagegen die Dauer der Erhitzung. Der Verbrauch an KMnO_4 gibt keinen Aufschluß über die Natur des oxydierbaren Körpers. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 73—85. 10/3. 101—8. 24/3.) GRIMME.

Carl Kullgren, *Bestimmung von Schwefel in Nitrocellulose*. Es wurde gefunden, daß Proben von Nitrocellulose beim Kochen stets etwas freie Schwefelsäure ergab, die von Schwefel herrührte, der an die Nitrocellulose gebunden gewesen war. Wenigstens der Hauptteil derselben dürfte aus Schwefelsäureestern bestehen. Zur Best. des Schwefels hat der Vf. folgende Methode als völlig befriedigend gefunden, nachdem die Verf. von HAKE und LEWIS (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 374; C. 1905. I. 1702) und von CROSS, BEVAN und JENKS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2496; C. 1901. II. 882), sowie die Oxydation mit Natriumsuperoxyd sich als nicht anwendbar erwiesen hatten. Zuerst wird die Substanz denitriert durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 10 ccm konz. HCl im Wasserbad. (Diese Denitrieremethode ist auch bequem für die Best. des Aschengehaltes.) Danach wird die Probe in ein größeres Porzellanschiffchen übergeführt und bis zur Trockenheit eingedampft. Es folgt die Verbrennung mittels Sauerstoff, bei welcher die Schwefelsäure durch Soda gebunden wird, die auf Quarzkörner verteilt ist. Es ist hierbei nicht sehr viel Alkali nötig, da die schließliche Sulfatmenge relativ gering ist. Die Absorption der Schwefelsäure ist vollständig. — Der Vf. fand so für Nitrocellulose, die während eines Viertels der ganzen Kochzeit gekocht worden war, durchschnittlich 27,8 mg BaSO_4 pro 1 g Substanz; ein nichtgekochtes Prod. zeigte ungefähr denselben Schwefelgehalt, nach der halben Kochzeit war der Gehalt auf 17,2 mg und nach Abschluß des Kochens auf 14,4 mg BaSO_4 herabgesunken. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 89—91. 1/3. Stockholm.) BLOCH.

P. A. W. Self, *Unbekannte Fehlerquelle bei der Methode Kjeldahl-Gunning zur Stickstoffbestimmung*. Vf. weist experimentell nach, daß zur Verbrennung von 1 Teil Kohlenhydrat 7,3 Teile konz. H_2SO_4 nötig sind, für Protein 9,0 und für Fett 17,8. Das zugesetzte K_2SO_4 (meistens 20 g) braucht seinerseits 6,3 ccm H_2SO_4 zur B. von KHSO_4 . Hält man sich also an die übliche Arbeitsweise: 2—3 g Substanz auf 25 ccm H_2SO_4 , so genügt bei fettreichen Substanzen die Menge der S. nicht zur vollständigen Verbrennung. Die Menge der S. ist also progressiv dem Fettgehalt zu steigern. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 384—85. 23/3.) GRIMME.

Ludwig Weiss und Waldemar Trautmann, *Zur Analyse von Ferrozirkon*. (Erwiderung auf die Abhandlung der Herren M. WUNDER und B. JEANNERET.) Die von WUNDER u. JEANNERET (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 733; C. 1911. II. 1966) angegebene Methode ist nach Ansicht der Vff. unbrauchbar. Wird Zirkonoxyd mit Soda geschm. und die M. mit W. ausgelaugt, so hinterbleibt ein Gemenge von unverändertem Zirkonoxyd und Natriumzirkoniat, wovon letzteres leicht von HCl gel. wird. Durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd u. wenig Soda gelingt es, die quantitative Löslichkeit von Zirkonoxyd in HCl zu erreichen.

Man erhält also nach WUNDER und JEANNERET zu geringe Werte an Zr und zu hohe für Eisen. Bei der Trennung des Aluminiumoxyds und der Kieselsäure von Zirkon- und Eisenoxyd durch die Sodaschmelze begeht man ebenfalls, wenn auch geringere Fehler. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 303—4. 17/2. Barmen-Rittershausen u. Fürth i. B.) JUNG.

J. R. Cain, *Die Bestimmung von Chrom in Stahl und die Trennung von Vanadium*. (Vgl. S. 94.) Eine einem Gehalt von etwa 6—7 cg Chrom entsprechende

Menge Stahl wird in konz. HCl gel. (10 cem auf 1 g Stahl). Nach der Verdünnung auf 100—150 cem wird mit Soda fast neutralisiert und mit einem geringen Überschuß von BaCO₃ 10—15 Min. gekocht, unter weiterer Zugabe geringer Mengen BaCO₃. Luft ist soweit als möglich fernzuhalten. Der abgesetzte Nd. wird schnell abfiltriert und mit 2 g Na₂CO₃ und $\frac{1}{4}$ g K₂CO₃ im Platintiegel durch Schmelzen aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit W. digeriert und filtriert, das Filtrat mit 1—2 cem H₂O₂ 5—10 Min. gekocht u. nach dem Versetzen mit HNO₃ (1 : 1) tüchtig durchgeschüttelt. Nach der Neutralisation mit NaOH werden auf je 100 cem Lsg. 2 cem HNO₃ (1 : 1) hinzugefügt, sowie 20 cem 20%ig. PbNO₃. Nach tüchtigem Umrühren läßt man absitzen und filtriert über Asbest. Das Bleichromat wird durch h. HCl (1 : 4) zers.; die auf 150 oder 200 cem aufgefüllte Fl. wird mit $\frac{1}{10}$ -n. FeSO₄ mit Ferricyanid als Indicator titriert. Die Eisenslg. ist am Gebrauchstage zu überprüfen. Die Lsgg., die das Chrom nach der Titration enthalten, werden zunächst mit H₂SO₄ behandelt und dann mittels einer Hg-Kathode elektrolysiert, bis dieselben frei von Fe und Cr sind. Vanadin ist in den wenigsten Füllen und dann nur in Spuren nachweisbar. Eine Reihe von Analysen bestätigt die Genauigkeit der Methode, die Best. kann in 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. ausgeführt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 17—19. Januar 1912. [10/11. 1911.] Washington. Bureau of Standards.)

STEINHORST.

D. J. Demorest, *Die „Wismutatmethode“ für die Bestimmung von Mangan.* Um die bei der Best. von Mangan mittels der „Wismutatmethode“ bei Ggw. von Chrom auftretenden Ungenauigkeiten auszuschalten, hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, welches auf der Vermeidung der B. von Chrompentoxyd beruht. 1 g Substanz wird in 45 cem W. + 15 cem HNO₃ (D. 1,42) gel., nach dem Vertreiben der nitrosen Gase durch Erwärmen wird abgekühlt und etwas „Wismutat“ zugegeben und bis zum Entstehen der Mangansäure, bezw. des Mangandioxyds gekocht. Zum Lösen des Mangandioxyds wird nach Zusatz von Kaliumnitrit gekocht, nach dem Vertreiben der nitrosen Gase wird abgekühlt und unter Schütteln $\frac{1}{2}$ g „Wismutat“ zugesetzt, über Asbest und Glaswolle wird filtriert und gut ausgewaschen. Bis zum Verschwinden der roten Farbe wird mit Natriumarsenit titriert. Tritt zum Schluß eine brüunliche Färbung ein, so zeigt dies an, daß zu wenig S. verwendet ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 19. Januar 1912. [20/10. 1911.] Columbus. Ohio State. Univ. Dep. of Metallurgy.)

STEINHORST.

Johannes Otto, *Bestimmung der Oxalsäure in Coniferennadeln.* Die Nadeln werden 24 Stdn. bei 90—100° getrocknet, gemahlen u. gebeutelt. Das Pulver wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 3—4 g des Pulvers werden mit 150 cem 1%ig. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. Wasserbad erhitzt, durch einen Büchnertrichter abgesaugt und mit w. W. ausgewaschen. Das Filtrat wird auf 250—200 cem eingekocht, um gelöste organische Stoffe zu koagulieren. Nach dem Ansäuern mit doppeltnormaler Essigsäure wird die Lsg. kochend mit einem Überschuß von etwa 10%ig. Calciumacetatlg. versetzt. Man läßt den Nd. 4 Stdn. warm stehen, filtriert dann und wäscht aus, bis keine Kalkrk. mehr eintritt. Nd. u. Filter werden vorsichtig verascht, der Rückstand mit W. und einigen Tropfen konz. HCl gel. und in einen Kolben gespült. Dann wird das Ca von Fe und Mn in üblicher Weise getrennt, mit Ammoniumoxalat gefällt u. die Oxalsäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlg. titriert. Die Resultate einer Anzahl von Analysen sind in einer Tabelle niedergelegt und zeigen, daß einjährige Nadeln einen weit geringeren Oxalsäuregehalt aufweisen, als mehrjährige. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 296—300. 17/2. Chem. Inst. d. Kgl. Forstakademie, Tharandt.)

JUNG.

W. D. Horne, *Temperaturkorrekturen bei der Polarisation von rohem Zucker*. Vf. beschreibt eingehend, wie man verfahren muß, um genau bei 20° zu polarisieren. Die Differenz der Beobachtungen bei 20° und solchen bei höheren Temp. (26,5°) beträgt im Durchschnitt nur 0,0247°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 41—42. Januar 1912. [23/11. 1911.])

STEINHORST.

Kurt Schern und Willi Schellhase, *Beitrag zur Kenntnis der Guajac-Guajacolprobe*. Nach Zusatz von Guajacol zu Guajactinktur sahen Vf. eine Beschleunigung und Verstärkung der Rk. bei Milch. Während die Guajactinkturen allein die Probe mit roher Milch nicht oder nur sehr schwach gegeben haben, ist bei sämtlichen Guajacol-Guajactinkturen fast sofort die B. eines dunkelblauen Ringes erfolgt. In einer gekochten Milch tritt selbst bei länger dauernder Aufbewahrung eine blaue Farbe mit Guajac-Guajacol nicht auf. Die Guajactinkturk. wird sehr erheblich durch den Zusatz von H₂O₂ zur Milch, besonders nach längerer Einw. desselben auf Milch, beeinträchtigt, während dies bei der Guajac-Guajacolrk. nicht der Fall ist; nur bei 1,5% Zusatz einer 3%ig. H₂O₂-Lsg. trat nach 48-stdg. Einw. diese Rk. sehr schwach auf. Über den Zusatz von H₂O₂ zum Reagens selbst müssen noch weitere Verss. angestellt werden, damit das Optimum des Zusatzes ermittelt wird. Der Zusatz von 0,5, 1,5, 3 u. 5 ccm einer 3%ig. Lsg. H₂O₂ zur Guajacol-Guajacmischung läßt nach weiteren Verss. die Rk. sehr deutlich in Erscheinung treten. — Während einer 8-wöchigen Aufbewahrungszeit haben die Mischungen nichts von ihrer Wirksamkeit verloren. In dem in offenen Gefäßen aufbewahrten Reagens scheint eine allmähliche B. eines Peroxyds vor sich zu gehen. (Berl. tierärztl. Wchschr. 28. 221—23. 28/3. Berlin. Unters.-Stat. f. animal. Nahrung- u. Genußmittel im Kgl. Polizeipräsidium.)

PROSKAUER.

A. Heiduschka und E. Rheinberger, *Über die Anwendung der Bromerhitzungszahl bei Fetten*. Im Verfolg ihrer früheren Arbeit (vgl. Pharm. Zentralhalle 50. 544; C. 1909. II. 659) bringen Vf. neue Beweise, daß bei Einhaltung gewisser Kautelen die Bromerhitzungszahl auch bei stark trocknenden Ölen brauchbare Werte liefert. Am besten hat sich folgende Vorschrift bewährt. 5,0 g Öl werden mit Chlf. zu 100 ccm gel., 20 ccm der Lsg. = 1 g Fett werden in dem näher beschriebenen Gefäß mit 1 ccm Brom in Substanz gemischt. Bei Fetten mit einer Jodzahl unter 20 wählt man als Lösungsverhältnis 2,5 g Fett : 100 ccm Chlf. Die Höchstwärme wird dann zwar nach etwas längerer Zeit erreicht. Die Brauchbarkeit der Methode wird an 18 reinen Fetten und an 20 Fettgemischen gezeigt. (Pharm. Zentralhalle 53. 303—11. 21/3. München. Lab. für angew. Chem. d. Univ.)

GRIMME.

F. Epstein und H. Polonyi, *Zur Untersuchung von Paraffin*. Die Vf. bezeichnen die bekannten Methoden zur Ölbest. in Paraffin als unzureichend und schlagen folgende Methode vor: Ungefähr 20 g des zu untersuchenden Musters werden aufgeschmolzen, wobei zu beachten ist, daß der F. nur wenig überschritten wird, ungefähr 0,02 g pulverige Pikrinsäure zugesetzt, gut umgerührt und nach Abaitzenlassen vom Ungelösten in eine auf Eiswasser schwimmende kleine Weißblechwanne von 35 × 35 mm Bodenfläche mit schrägen, etwa 20 mm hohen Wänden abgossen. Nach dem vollständigen Abkühlen zeigen die Tafeln je nach dem Ölgehalt eine mehr oder weniger intensive gelbrote Färbung, die bei größerem Ölgehalt in Rot übergeht. Es empfiehlt sich, immer ein ölfreies Paraffin als Vergleichsmuster zu behandeln. Man kann einen Zusatz von 0,05% eines licht raffinierten Öles noch deutlich erkennen. Da bei ölhaltigen Paraffinen die Flächen der Tafeln am ölreichsten, die Mitte am ölrärmsten sind, muß man ein Durch-

schnittmuster einer ganzen Tafel zur Best. des Ölgehaltes nehmen. (Petroleum 7. 594—96. 6/3. Oderberg.)
JUNG.

H. Wolff, Über Firnisuntersuchung. Bei der Best. flüchtiger Stoffe in Firnis, Ölen u. Lacken erhält man häufig durch Wasserdampfdest. das flüchtige Öl nicht quantitativ, außer wenn die Dest. tagelang fortsetzt; insbesondere bei Ggw. größerer Mengen von Harzen, wie dies in den meisten Firnisersatzstoffen der Fall ist, sind höher sd. Anteile von Schwerbenzinen, Harzessenzen etc. außerordentlich schwer durch Dest. aus dem Öl zu entfernen. Sicher und rasch läßt sich dies erreichen, wenn man das Öl auf 110° erwärmt u. bei dieser Temp. mit Wasserdampf behandelt. Temp. über 115° sind zu vermeiden, da bei längerer Dauer bei Ggw. von Harz Zersts. eintreten, u. kleine Anteile von harzessenzähnlichen Prodd. übergehen, die zwar quantitativ kaum in Betracht kommen, aber über die Eigenschaften des ursprünglich vorhandenen Öles Täuschungen hervorrufen können. Namentlich der Flammpunkt eines verwendeten Mineralöls kann schon durch wenige Prozente schwerer flüchtiger Anteile merklich in die Höhe gedrückt werden. — Die Harzbest. nach der Methode des Vfs. u. nach FAHRION (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 239; C. 1911. II. 1749) wird diskutiert. Bei der Best. von Harz, d. h. Kolophonium, in fetten Ölen ist eine Verseifung wohl überflüssig, da die Menge von Anhydriden, die ohne Verseifung der Best. entgehen, das Resultat nicht wesentlich zu beeinflussen pflegt; dagegen ist bei der Unters. von Firnisersatzstoffen zu berücksichtigen, daß bisweilen, wenn auch seltener als Harz, Kopal oder Kopalverbb. verwendet werden, die eine erhebliche Menge von Estern zu enthalten pflegen. Gute Resultate erhält man in solchen Fällen, wenn man die FAHRIONSche Methode noch einmal auf die erhaltenen Harzsäuren anwendet, oder wenn man die bei der Methode des Vfs. erhaltenen, hauptsächlich aus Harzsäuren bestehenden SS. nochmals nach FAHRION verestert. — Die *Verseifungszahl* von Firnissen wird vorteilhaft nicht direkt bestimmt, sondern nach der Entfernung der Metalle, da sie durch die neutralen harzsauren Salze wesentlich herabgedrückt, dagegen durch die nach Entfernung der Metalle vorhandenen freien Harzsäuren nur unwesentlich beeinträchtigt wird.

Folgende Methode der Einheitsprüfung von Firnis wird als die zweckmäßigste vorgeschlagen: Nach Best. von D. und Refraktion löst man 10 g des Firnisses in PAe. auf 100 ccm, versetzt 20 oder 25 ccm der Lsg. mit konz. HCl, wäscht mit W. und bestimmt event. nach Verjagen des PAe. S. und VZ. In 20 oder 25 ccm wird die SZ. direkt bestimmt, und, falls die Refraktion bei 15° über 90—92 liegt, nach der FAHRIONSchen Methode in 40 ccm oder bei Schnellanalysen nach der Methode des Vfs. die Menge der Harzsäure in der bei der Best. der VZ. erhaltenen Lsg. bestimmt. Läßt die VZ. die Ggw. unverseifbarer Stoffe erkennen, so ist die Wasserdampfdest. auszuführen; bestehen große Differenzen zwischen dem Ergebnis derselben und dem aus der VZ. zu errechnenden Unverseifbaren, so müssen auch durch eine Extraktionsmethode die nicht flüchtigen unverseifbaren Stoffe bestimmt werden. Die Best. der JZ. u. der Oxyssäuren ist nur in speziellen Fällen von Nutzen, da beide zu sehr von der Fabrikationsweise und bis zu einem gewissen Grad auch von Alter und Aufbewahrungsart abhängen. Ein besonderer Wert ist auf die Ergebnisse der praktischen Trockenprüfung zu legen, wobei man auf „Nachleben“ nach 24-stdg. Trocknen durch 1—2-stdg. Erwärmen des Films auf 30—35° prüft. — Zweckmäßig ist es, nicht nur den Firnis für sich, sondern auch im Gemisch mit Farben zu prüfen, da sonst anscheinend ganz normale Firnisse bisweilen mit Farben eindicken. (Farbenzeitung 17. 847—49. 20/1. Berlin-Lab. HERZFELD.)
HÖHN.

Manfred Ragg, *Über die Prüfung von Lacken und Anstrichen*. (Vgl. BENSON, POLLOCK, S. 688.) Ein einfaches, wenn auch nicht absol. einwandfreies Mittel, die Widerstandfähigkeit einer Anstrichhaut zu messen, besteht in der Best. des Widerstandes, den sie der Ionenwanderung in Elektrolyten entgegensetzt. Verss. mit Elementen, bei denen die Elektroden durch ein mit der Lackprobe bemaltes Diaphragma getrennt waren, ergaben, daß ein Tondiaphragma dem Durchgang des Stromes (Wechselstrom) schon bei der geringen Spannung von 0,55 Volt ziemlich denselben Widerstand entgegensetzt, ob es nun mit Lack, wasserdurchlässigem Leim oder gar nicht bemalt ist. Allerdings ist der Widerstand bei der mit Lack bemalten Tonzelle im ersten Augenblick ca. 300-mal größer als bei gewöhnlichen Diaphragmen, innerhalb der nächsten Sekunde sinkt er aber auf dasselbe Maß. — Verwendet man als Elektroden einen Eisenstab und ein auf eine Glasplatte aufgestrichenes Gemisch des zu untersuchenden Lackes mit bestimmten Mengen eines Metallpulvers, z. B. Zinkstaub, so tritt nach einiger Zeit Strom auf; die Zeit, die verstreicht, bis der Galvanometerausschlag ein Maximum erreicht, ist ein Maß für den Widerstand, den das Bindemittel des Anstrichs dem Eindringen von W. entgegensetzt. Man kann die Metallelektroden auch direkt in den zu prüfenden Lack eintauchen und trocknen lassen. — Die in die Lackschicht eingebetteten Metallteilchen lassen sich also, trotzdem sie allseitig von Capillarmembranen umgeben sind, dennoch elektrisch erregen und geben mit der Eisenelektrode Strom. Die oft vorgebrachte „isolierende Umhüllung“ von in Anstrichmassen eingebetteten festen Körpern ist demnach zum mindesten in der seither angenommenen Ausdehnung nicht richtig, namentlich dann nicht, wenn zwischen der gemalten Oberfläche und dem Farbkörper Potentialdifferenz herrscht. (Farbenzeitung 17. 888 bis 889. 27/1.) HÖHN.

H. F. Wiebe und P. Hebe, *Entflammungspunkte von Leuchtölgemischen*. Verss. der Vf. ergaben, daß bei Gemischen aus reinen Leuchtölen deutsche und englische Petroleumprober nach Berücksichtigung der Korrekturen für den englischen App. innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen übereinstimmende Resultate geben. Die Vf. bestätigen folgende Feststellungen von HARKER und HIGGINS (vgl. National Physical Lab. Collect. Res. 8. 37). Der Entflammungspunkt F eines Gemisches von Leuchtölen steht zu den Entflammungspunkten A u. B der Komponenten, wenn x u. y ihre bezüglichen Verhältnisse u. m eine Konstante sind, in der Beziehung:

$$F = \frac{m \cdot x \cdot A + y \cdot B}{m \cdot x + y}$$

Bei Gemischen aus Leuchtölen von stark verschiedener Zus. schwanken die Werte für m beträchtlich. (Petroleum 7. 655—56. 20/3. Physik.-Techn. Reichsanst.) JUNG.

Erich Hesse, *Das Berkefeldfilter zum Nachweis von Bakterien im Wasser*. Die Verss. wurden mit verschiedenen Filterkerzensystemen ausgeführt und bestanden darin, die von dem Filter zurückgehaltenen Keime durch Rückspülung wiederzugewinnen und näher zu untersuchen. Durch dieses Verf. können die Keime nahezu völlig entfernt werden; bei kurzen, aber energischen Stößen mit der Druckpumpe mit 4—5 Stößen wird die Hauptmenge derselben in der Rückspülflüssigkeit wiedergefunden, besonders bei Anwendung größerer Plattenserien und dadurch ermöglichter vermehrter Rückspülflüssigkeit. Selbst bei sehr geringem Keimgehalt (unter 10 i. l.) bewährte sich die Methode. Mittels einer in der Abhandlung durch Zeichnung erläuterten, automatisch wirkenden Vorrichtung lassen sich größere Wassermengen (10 l und mehr) durch Filtration untersuchen, wodurch die Brauchbarkeit des Verf. wesentlich erhöht wird. Eine Verwendung größerer Kerzentypen mit gesteigerter Leistungsfähigkeit ist besonders zweckmäßig. Das Verf. verspricht

außerordentlich günstige praktische Erfolge bei Unters. von Brunnen- und Nutzwässern auf ihren Keimgehalt überhaupt, wie auch auf die Ggw. etwa vorhandener pathogener Keime, vor allem in geeigneter Verb. mit spezifischen Nährböden (Malachitgrünagar, DIEUDONNÉ'schem Blutagar) und unter Verwertung spezifisch biologischer Eigentümlichkeiten mancher Keime. Die den Verss. dienenden Filterkerzen müssen auf ihre Brauchbarkeit stets erst ausprobiert werden und erfordern auch weiterhin ständige Kontrolle. Die niemals gleichmäßige Verteilung von Bakterienaufschwemmungen in Fll. verbietet, im einzelnen Fall einen allzu großen Wert auf die $\%$ -Zahl der wiedergefundenen Keime zu legen. Die Filtrationsmethode gibt bessere Resultate wie die Fällungsmethode mit Eisenoxychlorid und übertrifft bei weitem die Fällung mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 522—52. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

H. v. Kéler, *Anorganische Großindustrie*. Bericht über die wichtigsten Fortschritte im Jahre 1911. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 454—59. 8/3. 518—29. 15/3. [24/1.] Leverkusen.) BLOCH.

Franz Hundeshagen, *Färbung von Chilesalpeter durch eine blaue Alge*. Roher Chilesalpeter (derbe, weißliche Stücke) zeigte zonenweise auftretende, mehr oder weniger starke violett- bis indigoblaue Färbungen, die als von Algen herrührend erkannt wurden. Ohne Zweifel handelte es sich um eine zur Gruppe der Cyanophyceen gehörige niedere Alge (Chroococcaceae). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 91—92. 15/3. [2/3.] Stuttgart.) RÜHLE.

Kurd Endell, *Über die Konstitution der Dinassteine*. Vf. gibt auf Grund eigener durch Mikrophographien erläuteter Verss. eine zusammenfassende Darst. des *Verhaltens der Dinassteine* und zeigt, daß die bei denselben auftretenden Erscheinungen den beim Quarz völlig entsprechen. (Stahl u. Eisen 32. 392—97. 7/3. Berlin.) GROSCHUFF.

Rudolf Woy, *Beobachtungen an Magnesiaementen*. Diese werden als Material für Belegung massiver Decken mit verschiedenen Beimischungen vielfach verwendet; werden die Magnesiaementen in richtigem Verhältnis gemischt, wird auf die Beschaffenheit des Zuschlags bzgl. Füllmaterials große Aufmerksamkeit verwendet, und geschieht die Verlegung sachgemäß, so bilden die Magnesiaementen einen guten Bodenbelag. Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen aus der Praxis, zu welchen Unzuträglichkeiten ein falsch gewähltes Verhältnis von MgCl_2 : MgO und ungeeignetes Füllmaterial führen kann. Dem Magnesiaement kommt die Formel $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{MgO}$ zu, so daß MgCl_2 : MgO im Verhältnis 1 : 2,12 stehen; da kristallisiertes MgCl_2 in Anwendung kommt, so würden gleiche Teile davon u. von MgO zu verwenden sein, um den Magnesiaement zu erhalten. In einigen Fällen konnte Vf. nachweisen, daß dieses Verhältnis (auf wasserfreies MgCl_2 bezogen) MgCl_2 : MgO nicht eingehalten worden war, vielmehr mehr als noch einmal so viel MgCl_2 , als nötig gewesen wäre, verwendet worden war. Die Folge war, daß an den Stellen, wo der Bodenbelag mit dem Kalkbewurf der Wände in Berührung kam, durch Einw. von CaO auf MgCl_2 , CaCl_2 neben Ätzmagnesia entstand. CaCl_2 und MgCl_2 wurden dann vom Wandputz und namentlich den Tapeten angesaugt, und die Tapeten wurden bei feuchter Luft naß. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 84—90. 15/3. [10/3.] Breslau.) RÜHLE.

F. Wüst, *Über die Berechnung des zur direkten Reduktion im Hochofen verbrauchten Kohlenstoffs*. In Ergänzung der früheren Arbeit (Stahl u. Eisen 31. 953; C. 1911. II. 235) gibt Vf. eine Berechnung des Kohlenstoffverbrauchs in allgemeinerer Form auf Grund der Gasgesetze und der Daten der Kohlenstoffbilanz im Hochofen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 32. 389—92. 7/3. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

E. Heyn und O. Bauer, *Beitrag zur Frage der Seigerung in Flußeisen*. Ein kaltgezogenes Eisenrohr, welches auf der Innenseite zahlreiche Risse besaß, zeigte mikrophisch eine seigerungsarme Außen- und seigerungsreiche Innenseite. Die Innenzone war ferner S- und P-reicher als die andere. (Stahl u. Eisen 32. 402 bis 403. 7/3. Groß-Lichterfelde-W. Materialprüfungsamt.)
GROSCHUFF.

W. D. Coolidge, *Einige Verwendungsarten von schmelzbarem Wolfram und Molybdän*. Vf. beschreibt die verschiedenen technischen Verwendungsarten von Wolfram und Molybdän. Wolfram findet zur Herst. elektrischer Lampen Verwendung, die beiden genannten Elemente dienen zur Herst. elektrischer Öfen, sowie zur Herst. elektrischer Kontakte. Wolfram ist mit Erfolg bei Röntgenapp. benutzt worden, wie auch zur Herst. von Geschossen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 2—4. Januar.)
STEINHORST.

A. B. Adams, *Die Destillation von Alkohol*. Vf. hat in der Einleitung die Methoden der Analyse von Alkohol zusammengestellt. Eingehend wird ein Destillierapp. zur technischen Rektifikation von Spiritus beschrieben. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 8—14. Januar 1912. [13/7. 1911].)
STEINHORST.

E. J. Sheppard, *Reines Leinöl*. Den Einfluß verschiedener Verunreinigungen des Leinsamens auf Leinöl und dessen Konstanten hat Vf. näher untersucht. Öl, welches aus völlig reinem Samen gepreßt ist, unterscheidet sich nicht wesentlich von der Handelsware. Die dunkelgrüne Farbe der La Plata-Öle beruht auf nicht-ölhaltigen Verunreinigungen. Ein hoher Prozentsatz von ölhaltigen Verunreinigungen beeinflußt die Farbe nicht und die Jodzahl nur sehr geringfügig. Die Konstanten eines Öles, welches aus 2 $\frac{1}{2}$ Jahre altem Leinsamen (in gut geschlossenem Gefäße aufgehoben) gepreßt ist, zeigen keine Abweichungen von der Norm. Vf. beschreibt genau die zum Pressen des Samens benutzte Presse und hat der Arbeit eine Reihe von Tabellen beigefügt, auf deren Einzelheiten aufs Original verwiesen werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 14—16. Januar 1912. [20/10. 1911].) Brooklyn, N. Y. Lab. Nat. Lead Co.)
STEINHORST.

Manfred Ragg, *Spezifisches Gewicht und Volumgewicht von Körperfarben*. Bei Körperfarben kann man als „Volumgewicht“ im engeren Sinn das Gewicht bezeichnen, welches ein bestimmtes Volumen der pulverförmigen, also mit Luft gemengten Stoffe einnimmt. Das Gewicht pro 100 ccm beträgt so bei Zinkweiß 58 g, Lithopone Rotsiegel 101 g, Baryt 0000 162 g. Durch fortgesetztes Rütteln u. Aufstoßen der Zylinder lassen sich indes von Zinkweiß 71 g, Lithopone 125 g und Baryt 213 g in 100 ccm bringen. (Farbenzeitung 17. 889. 27/1.)
HÖHN.

Henry A. Gardner, *Ursachen und Verhütung des Kalkigwerdens von Bleiweiß*. Das Kalkig- oder Kreidigwerden unter der Einw. der Witterung tritt speziell bei Carbonatpigmenten, wie Bleiweiß, Calcium- und Bariumcarbonat auf und scheint für diese charakteristisch zu sein. Oxydfarben, wie Zinkweiß, Mennige, Bleiglätte,

zeigen keine Tendenz zum Verkalken. Durch Zumischen von Oxydfarben zu Carbonatpigmenten in geeigneten Verhältnissen lassen sich dauerhafte, nicht verkalkende Anstrichfarben erzielen. (Journ. Franklin Inst. 173. 73—78. Januar. [18/1.*] Washington. Inst. of Industr. Research.) HÖHN.

Horace C. Porter und F. K. Ovitz, *Die Verschlechterung und die spontane Erhitzung von Kohlen beim Lagern*. Vfl. geben auf Grund langjähriger Erfahrungen einige Vorschläge zur Vermeidung der Verschlechterung der Kohlen beim Lagern. Wegen der Einzelheiten muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 5—8. Januar 1912. [11/12. 1911].) STEINHORST.

Edm. Graefe, *Über die Gewinnung des Trinidadasphalts*. Der mit Hacken losgemachte Trinidadasphalt, der etwa 30% W. und ebenso viele mechanische Verunreinigungen enthält, wird mit Dampf geschmolzen und durch längeres Erhitzen entwässert. Größere Verunreinigungen sinken zu Boden. Das Reinbitumen enthält durchschnittlich 82% C, 10,5% H, 6% S, 1% N. Der größte Teil des Asphalts wird wegen der Zollverhältnisse verschiedener Länder unraffiniert verschickt. Der raffinierte Asphalt enthält 55—60% Bitumen; F. etwa 85°, D. 1,4. In der Nähe des Sees wird fl. Asphalt, ein asphaltreiches Erdöl, gebohrt, von D. 0,940—0,950, das an der Luft erstarrt. Es wird davon im Straßenbau Gebrauch gemacht. Das Asphaltöl dient auch zum Weichermachen von Asphalt. (Chem. Ind. 35. 175—76. 15/3. Dresden.) JUNG.

Leopold Pollak, *Über Gerbstoffe, Gerbextrakte und deren Technologie*. (Vgl. Vfl., Collegium 1911. 313; C. 1911. II. 1839.) Zusammenfassende Besprechung der hier in Frage kommenden Rohmaterialien, der aus ihnen gewonnenen Prodd. und der bei deren Herst. gebräuchlichen Verf. (Collegium 1912. 59—64. 2/3. 65—72. 9/3. [10/2.*] Aussig a. E. Lab. f. Gerbextrakt- u. Lederind.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 245492 vom 22/7. 1911. [6/4. 1912].

William Alfred Phillips, Crouch Hill, London, und John George Bulteel, London, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffoxyden durch Einwirkung einer Flamme aus brennbaren Gasen oder Dämpfen auf Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Gasgemische*. Derjenige Teil der Flamme, in welchem die Verbrennung im wesentlichen vollständig ist, wird auf einer eventuell gekühlten Fläche ausgebreitet, und es wird Luft oder eine andere Mischung von Sauerstoff und Stickstoff über die ausgebreitete Flamme mit einer größeren Geschwindigkeit als diejenige der die Flamme bildenden Gase ist, hinweggeleitet. Zweckmäßig wird dabei so gearbeitet, daß der Weg des über den ausgebreiteten Teil der Flamme hinübergeführten Luftstromes außerhalb der unmittelbaren Nähe des Hauptstromes des brennenden Gases liegt.

Kl. 12i. Nr. 245621 vom 23/3. 1911. [13/4. 1912].

Christian Kelber und Anton Schwarz, Erlangen, *Verfahren zur Darstellung Schwefel in kolloider und beständiger Form enthaltender Präparate*, dadurch gekennzeichnet, daß man schweflige S. auf Schwefelwasserstoff bei Ggw. von Glutin, dessen Spaltungs- und Abbauprodd., einwirken läßt, die erhaltene Lsg. mit Eiswasser fällt

und den erhaltenen Nd. trocknet. Das Prod. ist je nach Reinheit des zur Herst. gebrauchten Glutins hellgelb bis grünlichgelb und gibt beim Schütteln mit W. von etwa 40° eine in der Durchsicht orange gelbe, in der Aufsicht blaue, auch in der Kälte beständige kolloidale Lsg. Die Präparate sollen zu medizinischen und kosmetischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 245490 vom 9/11. 1910. [10/4. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von glykolsaurem Aluminium*. Man gelangt zu festem, krystallinischem, ll., dabei nicht zerfließendem, glykolsaurem Aluminium, wenn man *Glykolsäure* in dem Verhältnis auf Aluminiumhydroxyd einwirken läßt, daß auf 1 Molekül Aluminiumhydroxyd 2 Mol. Glykolsäure kommen. Man erhält eine klare Lsg., die durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht werden kann, vorteilhaft im Vakuum bei 50—60°. Statt Glykolsäure auf Aluminiumhydroxyd einwirken zu lassen, kann man auch von Salzen beider ausgehen, wobei man vorteilhaft solche Salze wählt, daß als Nebenprod. ein unl. Salz entsteht, von dem man nach erfolgter Umsetzung abfiltriert. So kann man z. B. von Aluminiumsulfat, kohlensaurem Kalk u. Glykolsäure ausgehen. Das glykolsaure Aluminium, $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$, gibt mit W. klare, haltbare Lsgg., die einen angenehmeren Geschmack als essigsäure Tonerdelsgg. besitzen.

Kl. 12o. Nr. 245491 vom 2/9. 1910. [10/4. 1912].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Carbaminsäureestern tertiärer Alkohole*, darin bestehend, daß man Harnstoffchlorid auf Metallverb. tertiärer Alkohole einwirken läßt. — Es wird z. B. *Amylenhydrat* mit Bzl. und Natrium gekocht, bis dieses in Lsg. gegangen ist. Die gekühlte Lsg. liefert mit *Harnstoffchlorid* (in Bzl.) das *Amylenhydratcarbamate*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, feine farblose Nadeln, die schwach nach Campher riechen und schmecken und bei 83—86° schm.; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Bzn. und W. Vor dem Allophanat des Amylenhydrats, das ein fester, geruchloser Körper ist, hat es den Vorzug der wesentlich besseren hypnotischen Wrkg. — Das Reaktionsprod. aus äth. Magnesiumäthylchlorid und *Äthylmethylketon* gibt mit Harnstoffchlorid das Urethan des *Diäthylmethylcarbinols*, farblose Nadeln von campherähnlichem Geruch.

Kl. 12o. Nr. 245532 vom 3/11. 1910. [13/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Estern des Glykols*, darin bestehend, daß man Benzoesäure, ihre Salze oder Derivate (mit Ausnahme der Salicylsäure) mit *Glykol* oder seinen Derivaten verestert oder die Salze dieser SS. mit Glykoldihalogeniden und W. erhitzt oder aber Ester dieser SS. aus halogensubstituierten Glykolen mit wss. Lsgg. von Salzen schwacher SS. erhitzt. Man erhält so Körper, die gährungs- und fäulniswidrige Eigenschaften in hohem Maße besitzen. — Aus Natriumbenzoat und Glykolchlorhydrin entsteht bei 145° der *Benzoesäureglykolester*, F. 45°, Kp.₂₀ 176—180°. Dieser Ester wird auch durch Erhitzen von *Benzoesäure-β-chloräthylester* mit konz. Natriumacetatlsg. auf 130° erhalten. *o-Toluylsäureglykolester*, F. 45°, Kp. 158°. — Aus *o-chlorbenzoesaurem Natrium*, Äthylchlorid und W. bei 110—120° wird *o-Chlorbenzoesäureglykolester*, Kp.₂₀ 205°, erhalten. — *p-Nitrobenzoesäureglykolester*, aus *p-Nitrobenzoesäure*, Glykol und Schwefelsäure, schm. bei 63°.

Kl. 12o. Nr. 245571 vom 2/2. 1911. [13/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung mercurierter Carbonsäureester und ihrer Verseifungsprodukte*, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man die Ester ungesättigter cyclischer Carbonsäuren mit Quecksilbersalzen behandelt u. event. die so gewonnenen komplexen Quecksilbercarbon-säureester der Verseifung unterwirft. — Aus *Chaulmugrasäureester* und alkoh. Quecksilberacetat erhält man ein nahezu farbloses Öl, das etwa 33—35% Quecksilber in komplexer B. enthält. Durch Verseifen des Prod. mit Hilfe von alkoh. Kalilauge u. Fällen mit Schwefelsäure erhält man daraus die dem Ester zugrundeliegende mercurierte *Chaulmugrasäure*. — *Cyclohexencarbon-säureester* (Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäureäthylester*) gibt mit Quecksilberacetat in konz. wss.-alkoh. Lsg. einen krystallinischen, quecksilbersubstituierten Ester, der auch verseift werden kann.

Kl. 12o. Nr. 245608 vom 12/12. 1909. [13/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Acidylarylamino-naphtholsulfosäuren*, darin bestehend, daß man Salze der Arylamino-naphtholsulfosäure mit Ameisensäure erhitzt. — Die Formylarylamino-sulfosäuren unterscheiden sich scharf vom Ausgangsmaterial durch größere Löslichkeit, durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen Diazoverbb., sowie dadurch, daß sie kein Nitrosamin bilden. Sie besitzen als Azokomponenten technischen Wert. — *Formylphenyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure* ist in W. als freie S. und als Natriumsalz ll., letzteres scheidet sich aus der konz. Lsg. bei längerem Stehen krystallinisch aus, in h. A. l. Die S. reagiert nicht mit salpetriger S. — *Formylphenyl-2,8,6-aminonaphtholsulfosäure* ist schwach grau gefärbt, sl. in W., in h. A. ll.

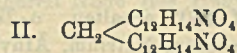
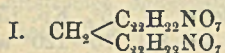
Kl. 12p. Nr. 245572 vom 14/1. 1911. [13/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237713 vom 24/7. 1909; frühere Zus.-Patt. 241560 u. 241831; C. 1912. I. 177.)

Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung phosphorreicher Arsen-Eisenweiß- und Arsen-Eisenhalogeneiweißverbindungen*. Es wurde gefunden, daß man in dem Verfahren zur Darst. phosphorreicher Eisenverb. gemäß Pat. 237713 und dessen Zusatz 241560 die Metaphosphorsäure teilweise durch *Arsensäure*, bezw. Arsenpentoxyd oder andere Hydrate des Arsenpentoxyds und Salze der verschiedenen Arsensäuren ersetzen kann. Man gelangt so, je nachdem man die Verhältnisse zwischen Phosphorsäure und Arsensäure abändert, zu Prodd., die mehr oder weniger Arsen gebunden enthalten. Zur Darst. dieser Verb. kann man sowohl von den *Eiweißkörpern* als auch deren Abbauprodd. und deren Halogensubstitutionsprodd. ausgehen. Die so erhaltenen Körper zeigen die gleichen Eigenschaften wie die Prodd. des Hauptpatentes, besonders bezüglich ihrer Unlöslichkeit in Pepsinsalzsäure, bezw. ihrer Löslichkeit in verd. Sodalg.

Kl. 12p. Nr. 245622 vom 3/6. 1911. [13/4. 1912].

Martin Freund, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Methylendicotarnin*. Es wurde gefunden, daß sich *Narcotin* mit *Formaldehyd* zu einer Verb. $C_{45}H_{46}N_2O_{14}$ kondensieren läßt, in welcher ein *Methylendinarcotin* (I.) vorliegt. Diese



Verb. schm. bei 215—216°, sie ist wl. in A., ll. in Chlf. und wird bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln gespalten. Es entsteht dabei eine Base $C_{25}H_{30}N_2O_8$ (F. 132° unter Zers.; in A. ll., in Lg. wl.), die als *Methylendicotarnin* (II.) aufzufassen ist. Ihre Salze sind gelb gefärbt; das Jodhydrat bildet Krystalle vom Zers.-Punkt 235°, das Bromhydrat solche vom Zers.-Punkt 240°. Die Verb. soll, da

sie stark blutdrucksteigernde Wrkg. besitzt, als Hämostatikum therapeutische Verwendung finden.

Kl. 18a. Nr. 245827 vom 16/9. 1910. [13/4. 1912].

Andreas Roth, Duisburg, Verfahren zum Rösten und Agglomerieren feinkörniger Körper. Es wird das zu verarbeitende Material im geeigneten Mischungsverhältnis in regulierbaren Mengen in erhitze Verbrennungsluft eingeführt, die dann in einer nach Art des Bunsenbrenners ausgebildeten, besonders geformten Düse sich mit Gas mischt, wobei eine Verbrennung des Gemisches stattfindet.

Kl. 21r. Nr. 245477 vom 6/10. 1910. [9/4. 1912].

Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zum Glühen von Metallfäden für elektrische Glühlampen. Es werden haarnadelartig gebogene Fäden in ihrem Scheitel aufgehängt, während die frei nach unten hängenden Schenkel an ihren unteren Enden durch Verstärkung der Fäden an ihren Enden belastet werden.

Kl. 22a. Nr. 245322 vom 29/11. 1910. [1/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung schwarzer basischer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß die Diazoverbb. asymm. Dialkylsafranine mit 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen in Rk. gebracht werden. Die Farbstoffe färben ungebeizte und tannierte Baumwolle, sowie Kunstseide in neutralem Bade schwarz. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Farbstoffes aus der Diazoverb. von Dimethylphenosafranin u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Kl. 22a. Nr. 245767 vom 14/8. 1910. [13/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. Es wurde gefunden, daß man Farbstoffe, deren Färbungen sich mit diazotiertem p-Nitranilin zu gut ätzbaren und waschechten Nuancen entwickeln lassen, erhält, wenn man die 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure diazotiert und mit 5,5¹-Dioxy-2,2¹-dinaphthylamin-7,7¹-disulfosäure zu Mono- oder Disazofarbstoffen kuppelt. An Stelle der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure lassen sich mit ähnlichem Erfolge die Diazoverbb. der 1,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und der 1,6-Aminonaphthol-3-sulfosäure verwenden.

Kl. 22b. Nr. 245191 vom 22/12. 1910. [28/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Aminoanthrachinonyltriazolen. Unterwirft man die Anthrachinonyltriazole, die man durch Oxydation der o-Aminoazofarbstoffe aus Diazoanthrachinonen und o-kuppelnden Aminen erhält, der Einw. nitrrierender Mittel, so entstehen in glatter Weise Nitrosubstitutionsprodd. Diese lassen sich leicht zu Aminosubstitutionsprodd. reduzieren, welche Küpenfarbstoffe und auch wertvolle Ausgangsprodd. für andere Farbstoffe sind. Die Aminoverb. aus β -Anthrachinonyl-1,2-naphthylentriazol ist ein braunes Pulver, Lsg. in konz. Schwefelsäure orange-farben; sie färbt Baumwolle aus der Küpe gelbbraun.

Kl. 22d. Nr. 245234 vom 30/9. 1910. [1/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Küpenfarbstoffs der Anthrachinonreihe. Wird der Körper, welcher durch Einw. von Formaldehyd, beispielsweise von Paraformaldehyd, auf β -Aminoanthrachinon bei höherer Temp. entsteht, mit Schwefel verschmolzen, so entsteht ein gelbes Kondensationsprod. Es soll als Ausgangsprod. für Farbstoffe

dienen und besitzt selbst Farbstoffcharakter, indem es in der Küpe auf Baumwolle goldgelbe Färbungen von bemerkenswerter Chlorechtheit liefert.

Kl. 22e. Nr. 245281 vom 22/11. 1910. [1/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 207097 vom 9/1. 1908; C. 1909. I. 1211.)

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe. Es wurde gefunden, daß man zu substituierten indigoiden Farbstoffen gelangen kann, die eine Aminogruppe enthalten, wenn man Isatin- α -derivate mit α -Naphtholazofarbstoffen, beispielsweise mit Benzolazo- α -naphthol, kondensiert. Die erhaltenen Prodd. sind Küpenfarbstoffe, die in der Küpe in die entsprechenden Aminonaphtholderivate übergehen, wie man sie auch direkt durch Kondensation der Isatin- α -derivate mit Aminonaphthol erhalten kann. Die unmittelbar durch Kondensation von Isatin- α -derivaten mit Benzolazo- α -naphthol erhaltenen Kondensationsprodd. können auch als Pigmentfarben Verwendung finden. Durch Bromieren wird die Nuance der Farbstoffe wesentlich beeinflußt und die Affinität zur Faser erhöht. Der Farbstoff aus Isatinanilid u. Benzolazo- α -naphthol wird von Schwefelsäure mit violetter, von Nitrobenzol mit grüner Farbe gel. Die Küpe, aus der die Faser in graublauer Nuance angefärbt wird, ist gelb.

Kl. 22e. Nr. 245632 vom 13/1. 1907. [13/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198864 vom 18/1. 1906; frühere Zusatzpatente: 241839, 245630 und 245631; C. 1912. I. 1270.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs. Es wurde gefunden, daß auch die 3-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure, $S \cdot CH_2 \cdot CO_2H : CH_3 : Cl = 1 : 3 : 4$, welche aus dem p-Chlor-m-toluidin, $NH_2 : CH_3 : Cl = 1 : 3 : 4$, durch Diazotierung, Kupplung mit Xanthogenat, Verseifung des entstandenen Xanthogensäureesters zum Mercaptan und Kondensation des letzteren mit Natriumchloracetat zu erhalten ist, gemäß dem Patent 198864 beim Behandeln mit Schwefelsäure einen wertvollen Küpenfarbstoff ergibt, welcher sich (z. B. mit alkal. Hydrosulfittlg.) zu einer Leukolsg. verküpen läßt, aus der Baumwolle in rot-violetten, Wolle in weinroten, sehr echten Tönen angefärbt werden. Die Echtheit ist größer als die des Thioindigos. — Die 3-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure krystallisiert aus W. in weißen Nadeln, ll. in A.

Kl. 22r. Nr. 245361 vom 3/3. 1909. [3/4. 1912].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 24/3. 1908 ist anerkannt.)

James Ballantyne Hannay, Cove Castle, Dumbarton, Schottl., und Samuel Barrow Wilson, London, Verfahren zur Herstellung von weißer Bleivitriolfarbe (basischem Bleisulfat) aus Bleiglantz, welcher in der Beschickungsoberschicht eines Gaserzeugerofens als Sulfid verdampft und nachher in einer Verbrennungskammer zu Sulfat verbrannt, sowie gekühlt wird, gekennzeichnet durch eine jeden Sauerstoffüberschuß ausschließende Windzufuhr zu der Koksbeschickung und eine solche mit entsprechend höherer Beschickungssäule des Ofens durchgeführte Arbeitsweise, daß in der Oberschicht der Koksbeschickung dort, wo der Bleiglantz mit dem Koks in Berührung sich befindet, eine von Luftsauerstoff und Kohlensäure praktisch freie Gaszone für den dort entstehenden Bleisulfiddampf geschaffen und erhalten wird.

Kl. 22h. Nr. 245634 vom 4/1. 1911. [13/4. 1912].

Rudolf Lender, Neu-Babelsberg, Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für Pigmentfarben, Korkmehl und dergleichen Materialien, sowie von lackartigen Produkten aus Holzöl. Dem Holzöl werden die Polymerisationsprodd. des Indens oder Cumarons einzeln oder in Mischung zugesetzt.

Kl. 26a. Nr. 245362 vom 18/12. 1910. [2/4. 1912].

George Pearce Lewis und Charles Leland True, London, *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute von Kohlen- oder anderem Gas während seiner Herstellung im Retortenofen.* Es werden Öl oder Ölrückstände und W. in der Form einer durch chemische Mittel gebildeten Emulsion in die Retorten so eingeführt, daß sie in zusammenhängendem Zustand auf die Kohlen oder anderen kohlehaltigen Stoffe in möglichst großer Entfernung von der Gasaustrittsstelle treffen. Die Einführung geschieht durch Strahlröhren oder durch Brausen. Hierdurch wird eine gleichzeitige Rk. aller drei Stoffe (W., Öl und Kohle) und dadurch die B. eines brauchbaren permanenten Gases gesichert, da die Verdampfung des Öles so lange verhindert wird, bis es mit den Kohlen oder anderen im Retortenofen befindlichen Stoffen in Berührung kommt. Die Emulsion wird durch Rühren von rohem oder raffiniertem Petroleum oder von Ölrückständen in Ggw. von alkal. Seifen erzeugt.

Kl. 26a. Nr. 245235 vom 11/10. 1910. [1/4. 1912].

Hermann Pünig, Münster in Westf., *Verfahren zur direkten Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der Destillation von Kohlen, Holz, Torf u. dgl. in Form von teerfreiem Sulfat.* Es wird der Teer vor dem Säurebad durch Einleiten hochspannter Elektrizität in das Gas ausgeschieden. Es wurde festgestellt, daß die Abscheidung der Teernebel aus den Gasen noch bei 100° und darüber gelingt.

Kl. 29b. Nr. 245575 vom 10/1. 1911. [13/4. 1912].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Celluloselösungen.* Es werden *Cellulose* oder ihr nahestehende Umwandlungsprodd. mit Auflösungen von Kupferhydroxyd in Lsgg. von aliphatischen Diaminen, z. B. *Äthylendiamin*, behandelt. Die so herstellbaren Lsgg. besitzen eine verhältnismäßig nur sehr geringe Alkalikonzentration.

Kl. 40a. Nr. 245503 vom 21/12. 1910. [10/4. 1912].

Central Zinc Company Limited, Saton Carew, Durham (Engl.), *Verfahren der Destillation von Zink unter Verwendung von Haloidsalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haloidsalz, wie Natriumchlorid, in den Weg der Retortendämpfe, vorzugsweise beim vorderen Ende der Retorte oder beim hinteren Ende des Kondensators, eingebracht wird, um die B. von Zinkoxyd zu vermindern und die B. von metallischem Zink zu erhöhen.

Kl. 40c. Nr. 245365 vom 26/1. 1911. [4/4. 1912].

Gino Gallo, Rom, *Verfahren zur Gewinnung von metallischem Zink aus seinen Erzen.* Es werden die getrockneten oder gerösteten Erze mit Fluorwasserstoffsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zur B. von Zinkfluoriden oder Zinksilicofluoriden behandelt und nach dem Trocknen, mit Zinkoxyd vermischt, im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen.

Kl. 42i. Nr. 245367 vom 25/10. 1911. [4/4. 1912].

Sigismund v. Rosen, Bochum, *Verfahren zum Nachweisen von brennbarem Grubengas durch Entzündung mittels elektrischen Stromes.* Es wird die Gasflamme deutlich sichtbar gemacht dadurch, daß sie von einer flammenfärbenden Substanz, z. B. Kochsalz oder Soda, gefärbt wird. Die Färbung der Gasflamme kann in der Weise erfolgen, daß der die Entzündung des Gases bewirkende glühende Draht oder ein Teil desselben oder ein besonderer, durch den elektrischen Strom erhitzter Draht eine flammenfärbende Substanz in der Nähe der Gasflamme zum Verdampfen bringt, so daß die flammenfärbenden Partikel in die Gasflamme gelangen.

Bibliographie.

- Berliner, A.**, Lehrbuch der Experimentalphysik in elementarer Darstellung. 2. Auflage. Jena 1911. Lex. 8. XVI und 720 SS. mit 2 Tafeln und 726 zum Teil farbigen Figuren. Mark 18.
- Bugge, G.**, Chemie und Technik. Leipzig 1911. kl. 8. 190 SS. mit 7 Tafeln und 14 Zeichnungen im Text. (Aus SIEGMUND GÜNTHERS Büchern der Naturwissenschaft.) Leinenband. Mark 1.
- Coste, J. H.**, Calorific Power of Gas. London 1911. 8. 326 pg. cloth. Mark 6,20.
- Dralle, R.**, Die Glasfabrikation. Unter Mitarbeit von A. JOLY, G. KEPPELER u. a. 2 Bände. München 1911. gr. 8. 1115 SS. mit 48 Tafeln und 1031 Figuren. Leinenband. Mark 44.
- Drumaux, P.**, La théorie corpusculaire de l'Electricité: Les Electrons et les Ions. Paris 1911. 8. 168 pg. av. 5 figures. Mark 3,20.
- Exner, F.**, und **Haschek, E.**, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Zugleich 2., vermehrte Auflage der Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen. (3 Bände.) Bd. I u. II: Hauptlinien der Elemente u. Codex der starken Linien im Bogen u. Funken; Bogenspektrum der Elemente. Wien 1911. Lex. 8. Mark 47.
- Germer, H.**, Einfluß niederer Temperaturen (Frost) auf die Festigkeit von Mörtel, Mauerwerk und Beton. 2 Teile (Text u. Tafeln). Berlin 1911. gr. 8. 70 SS. mit 11 Figuren und 48 Tafeln. Leinenband. Mark 6.
- Puget, P.**, Le Papier. Fabrication et industrie. Paris 1911. 8. 450 pg. av. 100 figures. cart. Mark 4.
- Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie.** Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Begründet von E. GEISLER und J. MOELLER. 2., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von J. Moeller und H. Thoms. Band 13: Woodfordia—Zytologie; Biographie der Mitarbeiter; Generalregister. Wien 1912. gr. 8. 1079 SS. mit Abbildungen. Mark 35.
Das jetzt vollständige Werk, 13 Bände, 1904—12 mit zahlreichen Abbildungen. Mark 251.
- Schmidt, J.**, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1907—11. Stuttgart 1911. gr. 8. X u. 284 SS. Mark 9.
- Schultz, G.**, Farbstofftabellen. 5., umgearbeitete u. vermehrte Auflage der Tabellarischen Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius. (In etwa 10 Lieferungen.) Berlin 1911. Lex. 8. Liefg. 1: SS. 1—40. Jede Liefg. Mark 3.
- Stark, J.**, Prinzipien der Atomdynamik. (3 Teile.) Teil II: Die elementare Strahlung. Leipzig 1911. 8. Mark 7,50.
Teil I. 1910. 132 SS. Mark 3,20.
- Waldheim, M. v.**, Die wichtigsten Reagenzien und Reaktionen für Chemie, Pharmazie, Physiologie usw. Nach Autoren und Sachnamen geordnete Sammlung. 4. u. 5. Folge. Wien (Pharmaz. Praxis) 1911. gr. 8. Mark 3.
1.—3. Folge. 1906—1909. 68, 75 u. 102 SS. Mark 6.
- Weitzel**, Lehrgang der Chemie für landwirtschaftliche Schulen. Gießen 1911. 7 farbige Tafeln in-fol. mit Text (181 SS.) in-8. Mark 15,60.
- Weston, F. E.**, Elementary Experimental Chemistry. London 1911. 8. 148 pg. cloth. Mark 2,20.