

Apparate.

Franz Michel, *Neuer Bunsenbrenner mit besonders gestaltetem Fuß*. Der Brenner gestattet, vermöge des eigenartig gestalteten Fußes, daß man mehrere Brenner dicht nebeneinander aufstellen kann, wodurch sich einreihige Brenner von beliebiger Flammenzahl zusammensetzen lassen. Ein Umkippen des Brenners ist ausgeschlossen. Der Brenner ist von der Firma Dr. HODES & GOEBEL, Ilmenau, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1953—54. 20/9. [19/8.] Luxemburg.)
JUNG.

Hodes & Göbel, *Gasbrenner mit Luftzufuhr durch den Fuß und neuer Luftregulierung*. Der neue Brenner besitzt den Vorzug der Luftzufuhr durch den Fuß, leichter Reinigung und der Luftregulierung durch Verschieben des Gaszuleitungsrohres. Dieses läßt sich so weit einschieben, daß die Luft ganz abgesperrt werden kann. Durch eine in eine Nute eingreifende Schraube wird das Zuleitungsrohr in der gewünschten Lage festgehalten. Das Gaszuleitungs- und Regulierrohr ist am Ende mit einer Düse versehen. Der Brenner kann von der Firma Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau, auch in Kombination mit dem Brennerfuß nach MICHEL (vgl. vorstehendes Referat) bezogen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1954. 20/9. [30/8.] Ilmenau.)
JUNG.

Neues Modell einer Wasserstrahlpumpe mit Rinnen. Von den älteren Modellen unterscheidet sich diese Pumpe dadurch, daß sie einen oberen, aus sich schwach verengenden Rinnen bestehenden Kegel besitzt; das Ende dieses Kegels ist zylindrisch. Die Pumpe (Fig. 48) arbeitet bei 25, ja selbst bei 10 m Wasserdruck zehnmal rascher als die besten bisher gebräuchlichen Laboratoriumspumpen. — Zu beziehen von REGNIER, Paris, rue Cujas 19. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 300. 15/8.)
DÜSTERBEHN.

Carl Woytaček, *Ein praktischer Titrierapparat nach Dr. Otto Rohdich*. Der Hauptteil des App. (Fig. 49) ist der Glashahn, welcher nur eine einzige stumpfwinklige Bohrung besitzt. Er hat 3 Ansätze, deren oberster die Bürette trägt, der Ansatz rechts ist Steigrohr, links Titrierablauf. Alle Schlauchverb. sind bei dem App. vermieden, ein Überdrehen des Hahnes ist ausgeschlossen, ein Abbrechen der Abflußröhre ist nicht gut möglich. Die Titrierflüssigkeit kommt nur mit vorgetrockneter und von CO₂ befreiter Luft in Berührung.



Fig. 48.



Fig. 49.

Nicht verbrauchte Fl. fließt durch ein-

fache Drehung des Hahnes in die Flasche zurück. Der App. (DRGM.) wird von der Firma EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 36. 1059. 17/9.) JUNG.

Neuer Apparat zur Erzeugung von Ozon. Eine isolierende Röhre enthält den die dunklen elektrischen Entladungen erzeugenden App., welcher mit einer kleinen Induktionsmaschine in Verb. gesetzt wird. Die erwähnte Röhre trägt an ihrem oberen Ende einen Gummiball, durch welchen Luft in den App. eingeblasen wird; an ihrem unteren Ende setzt sie sich in eine Glasröhre fort, die eine Reihe sehr feiner, gleichgroßer Löcher besitzt. Man hängt diese Röhre in ein Gefäß mit W., setzt die Induktionsmaschine in Tätigkeit und preßt Luft durch den App. In einigen Sekunden ist das W. sterilisiert. — Der App. ist im Original abgebildet. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 301—2. 15/8.) DÜSTERBEHN.

O. Wentzki, Austrocknen von Pyknometerhälsen, Röhren u. dgl. Der Vf. benutzt ein Verf. zum Einstellen von Fl. im Pyknometer und zum Trocknen des Halses, das im Prinzip mit dem von SPAETH u. STADLINGER (S. 1249) angegebenen übereinstimmt. Ein 20—30 cm langes Stück dünnen Flaschendrahtes wird so umgebogen, daß die Enden zusammenliegen und in der Mitte eine Schleife entsteht. Die Enden werden festgeklemmt, und durch die Schleife ein Nagel gesteckt. Durch Drillung des Drahtes entsteht ein Stäbchen mit einer kleinen Öse. Will man die Fl. im Pyknometer einstellen, so schiebt man in die Öse ein Watteflockchen und drückt das Stäbchen so weit in den Hals hinein, als nötig ist, um die Fl. über der Marke aufzusaugen. Mit einem zweiten trockenen Watteflock wird der Hals dann getrocknet. (Chem.-Ztg. 36. 1127. 23/9. [29/8.] Frankfurt a. M.) JUNG.

J. G. Cramer, Transporteiskasten für Wasserproben nach Cramer. Der Eiskasten dient für Hand- und Bahntransport zur Unters. von See-, Fluß-, Quellwasserproben etc. und enthält sechs Wasserprobeflaschen. Er besteht aus dem äußeren Transportkasten und dem inneren Eiskasten. Zwischen beiden ist ein Hohlraum, durch den die kalte Luft zirkuliert. Zum Schutz der Probeflaschen sind Filzeinlagen am Boden und an den Deckeln angebracht. Der Körper der Flasche ruht in Zinkblechröhren. Die einzelne Flasche hat einen Inhalt von 60 ccm und ist mit eingeschliffenem Glasstöpsel, einer luftdicht aufgeschliffenen Kappe und am Hals mit mattem Schild für Aufschriften versehen. Der Eiskasten ist durch die Firma J. G. CRAMER, Glasbläserei und Thermometerfabrik, Zürich I, Schweiz, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1088. 21/9.) JUNG.

Ernst Beckmann, Natriumlampen für Polarisation. Bei den gebräuchlichen Natriumlampen wird feste Na-Verb. in der Flamme verdampft, ein Verf., das mehrfache Übelstände mit sich bringt. Im Anschluß an frühere Verss. (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 655) beschreibt Vf. einige in der Laboratoriumspraxis brauchbare Lampen, bei denen die Färbung der Flamme durch Einführung von Salzstaub bewirkt wird. An Hand von Figuren wird die Konstruktion dieser Lampen eingehend erläutert. Der Salzstaub wird erzeugt durch Elektrolyse einer 2—4%ig. NaOH- oder Na₂CO₃-Lsg. mit Hilfe von Nickelelektroden. Als Stromquelle genügen 2 Akkumulatoren, bezw. 3 Trockenelemente in Serienschaltung oder eine Thermosäule. Die Gasentw. muß so gering sein, daß die Fl. nur emulsionsartig getrübt erscheint. Unter diesen Umständen ist der entwickelte Salzstaub so gering, daß die Luft nicht merklich verunreinigt wird; trotzdem färbt er die Flamme wie festes NaCl. Von der Salzlsg. wird auch bei stundenlanger Elektrolyse kaum etwas verbraucht. Bei einer der Lampenkonstruktionen geschieht das Zumischen des Salz-

staubes dadurch, daß die Luft vor dem Eintritt in das Mischrohr des Brenners über die elektrolysierte Fl. streicht. In außerordentlichem Grade wird die Lichtintensität der Flamme verstärkt, wenn man das obere Ende des Brennerrohres mit einer unten geschlossenen Hülse umgibt, in die man Sauerstoff einleitet und so die Flamme ringsum in eine O-Zone einhüllt.

Es hat sich gezeigt, daß es für die Erzeugung geeignet gefärbter Flammen nicht notwendig ist, den Salzstaub gleichmäßig in den Brennergasen zu verteilen; vielmehr genügt es vollkommen, der äußeren, am stärksten erhitzten Flammenzone den Salzstaub zuzuführen. Vf. beschreibt auch eine Konstruktion dieser Art. Das Elektrolytgefäß umgibt den oberen Teil des Brennerrohres und ist mit ihm in einem Stück aus Porzellan hergestellt. Zur Elektrolyse dienen auch hier NaOH- oder Na_2CO_3 -Lsg. und Nickelelektroden, die hier zylinderförmig gestaltet sind. Verschlössen wird das Gefäß durch eine Porzellanplatte, die durch eine mittlere Öffnung das Brennerende so hindurchtreten läßt, daß ein Zwischenraum von etwa 1,5 mm frei bleibt; das Brennerende ragt ca. 2 mm über den Deckel hervor. Durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in das Elektrolytgefäß gelangt der Salzstaub am Brennerende vorbei in die äußere Flammenzone. Da bereits geringe Mengen Sauerstoff genügen, ist eine Bombe nicht erforderlich; man kann den O in einem KIPPSchen App. aus H_2O_2 und Chlorkalk entwickeln. — In hohem Maße läßt sich die Lichtintensität steigern, wenn statt der Leuchtgas- eine Wasserstofflamme verwendet wird; es braucht in diesem Falle nur die Luftzutrittsöffnung am Brenner verschlössen zu werden. Der erforderliche H kann gleichfalls im KIPPSchen App. aus Zn und HCl entwickelt werden. Durch Regulierung der kleinen H-Flamme u. des O-Stromes läßt sich leicht die größte Leuchtintensität einstellen. — Bei den hohen Temp. ändert sich die Nuance der Flammenfarbe etwas. Durch Vorschalten von Dichromatlg. läßt sich ein störender Einfluß jedoch ausschließen. — Natürlich kann man die gleichen Vorrichtungen auch für andere Lichtarten, wie Li-, K-Licht etc., verwenden. Geliefert werden die App. von PAUL ALTMANN, Berlin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2523—29. 28/9. [2/8.] Berlin-Dahlen. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) JOST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustav Mie, *Grundlagen einer Theorie der Materie*. (Zweite Mitteilung.) (Fortsetzung von Ann. der Physik [4] 37. 511; C. 1912. I. 1351.) Der Inhalt dieser Abhandlung, welche sich mit dem Problem des Elektrons befaßt, kann im Referat nicht wiedergegeben werden. (Ann. der Physik [4] 39. 1—40. 5/9. [7/6.] Greifswald. Physik. Inst.) SACKUR.

J. J. Manley, *Über scheinbare Gewichtsänderungen bei chemischen Reaktionen*. Es wurden die Unters. von H. LANDOLT über die Gewichtsveränderungen bei chemischen Rkk. teilweise wiederholt und fortgesetzt. Nach Auffindung einiger Fehlerquellen bei den LANDOLTSchen Messungen kann die Gewichtskonstanz vor und nach der Rk. bis auf $\pm 0,006$ mg gebracht werden, während LANDOLT nur $\pm 0,03$ mg erreicht hat. Demnach ist die scheinbare Gewichtsänderung bei der untersuchten Reaktion $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ nicht größer als $1:1 \cdot 10^8$, während LANDOLT $1:1 \cdot 10^2$ gefunden hatte. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 202 bis 204. 21/8. [29/5. 27/6.*] Magdalen College, Oxford.) MEYER.

W. B. Hardy, *Über die Bildung eines hitzereversiblen Gels*. Das von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London 101. 42; C. 1912. I. 796) entdeckte 5-Dimethyl-

aminanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion tritt gewöhnlich in orangegefärbten Nadeln oder in dunkelroten Plättchen auf. Gibt man aber zu einer heißen alkoh. Lsg. der Substanz etwas W., so erstarrt die Lsg. zu einer Gallerte, die sich in der Kälte allmählich wieder verflüssigt. Die Ggw. von W. ist hierbei nicht notwendig. Denn wenn man h. Lsgg. dieses Stoffes in absol. A., in Ä., in CCl_4 unter sorgfältigem Ausschluß von Spuren von W. in einer Kältemischung abkühlt, so erhält man ebenfalls ein Gel, das sich nach einiger Zeit wieder verflüssigt, und zwar unter Abscheidung fester Krystalle, wenn die Lsg. in der Hitze gesättigt war. Das Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel zeigte ferner, daß der Zustand des Lösungsmittels ohne Einfluß auf das Gelatinieren ist. Die Verflüssigung eines Äthergels erfolgt bei Zimmertemp. in wenigen Minuten, die eines Alkohol- oder Aldehydgels in einigen Stunden, und die eines Tetrachlorkohlenstoffgels in einigen Tagen. Ggw. von W. verzögert die Verflüssigung, stabilisiert also das Gel, so daß Gele in A.-W. und Aldehyd-W. mehrere Tage existieren können. Bei tieferen Temp. wird die Verflüssigung des Gels länger hinausgeschoben. Bei höheren Temp. erfolgt sie schneller, wenn nicht direktes Schmelzen eintritt. Beim Abkühlen der Schmelze tritt wieder Gelatinierung ein. Die Schmelze selbst kristallisiert sehr rasch aus. Jenseits einer bestimmten Temp. tritt keine Gelatinierung mehr ein, nur direkte Krystallisation. Diese Temp. steigt mit wachsender Konzentration der Lsg. an. Eine durch Kochen mit 97,5% A. gesättigte Lsg. gelatinisierte noch bei 32°, lieferte aber bei 36° nur noch Krystalle der gel. Stoffe.

Eine Unters. der Struktur des Gels macht es wahrscheinlich, daß die Gelatinierung stets von bestimmten Kernen ausgeht. Die so entstehenden festen Massen haben häufig das Aussehen von Krystallen, sind aber nur einfachbrechend, im Gegensatz zu den doppeltbrechenden Krystallnadeln des gel. Stoffes. Das Gel verwandelt sich nicht direkt in Krystalle, sondern ist in bezug auf diese vollständig stabil. Vielmehr schmelzen die Gelatinemassen in geringem Maße oberflächlich, und erst diese Fl. scheidet Krystalle aus. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 29—37. 26/7. [11/4. 16/5.*])

MEYER.

O. Scarpa, *Zur Berechnung einiger Diffusionsversuche.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 113; C. 1911. II. 4.) Bei den früheren Berechnungen des Vfs. war die Wahl der Diffusionskoeffizienten in gewissem Sinne willkürlich, da überhaupt kein konstanter Koeffizient im Sinne der Diffusionstheorie sich nachweisen läßt, und da auch die Messungen der einzelnen Experimentatoren nicht übereinstimmen. Um dieses Bedenken zu beseitigen, berechnet Vf. die Verss. über die Diffusion von AgNO_3 in verschiedene Chloride hinein, die die größten Unsicherheiten bieten, noch einmal mit den Zahlenwerten jedes einzelnen Experimentators. Er findet so übereinstimmende Werte für die Molekularkonzentration, bei welcher das kolloidale Reaktionsprod., AgCl , instabil wird; hierin sieht er eine Bestätigung seiner Theorie. (Gazz. chim. ital. 42. II. 173—83. 31/8. [Februar] Neapel. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.)

BYK.

H. J. van der Bijl, *Das Verhalten ionisierter flüssiger Dielektrica beim Durchgang elektrischer Ströme.* Nach den Verss. von JAFFÉ (Ann. der Physik [4] 28. 326; C. 1909. I. 1085) verhalten sich fl. Isolatoren in reinem Zustande dem elektrischen Strom gegenüber ähnlich wie Gase. Zur weiteren Unters. dieser Analogie hat der Vf. das Leitvermögen von Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, welche durch Radiumstrahlen ionisiert wurden, untersucht. Für die reinen Fl. gilt bis zu einem Potential von 1000 Volt hinauf das OHMSche Gesetz, und alle Verss. erstreckten sich auf diesen Bereich. Die Verss. ergaben eine ausgezeichnete Bestätigung der THOMSON-LANGEVINSchen Theorie über den Elek-

trizitätstransport in ionisierten Gasen (bezw. schlecht leitenden Fl.). Für die Wiedervereinigung der Ionen gilt das Massenwirkungsgesetz. Alle für die Ionen charakteristischen Größen, wie Beweglichkeit, Radius, Wiedervereinigungskoeffizient etc., konnten berechnet werden. Die elektrische Ladung der Ionen im Hexan ist gleich der Ladung eines Wasserstoffions, und zwar sowohl für positive, wie für negative Ionen. (Ann. der Physik [4] 39. 170—212. 5/9. [11/6.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Ssachanow, *Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten*. Bemerkung und Ergänzung zu S. 7 und 571. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 631. 24/9. [13/7.]) BLOCH.

James Kendall, *Die Geschwindigkeit des Wasserstoffions und eine allgemeine Dissoziationsformel für Säuren*. Die durch die Verunreinigungen des W. hervorgerufene Schwierigkeit einer genauen Best. der *Geschwindigkeit des H* läßt sich umgehen, wenn man davon Gebrauch macht, daß SS. gewisser Stärke bei hohen Verdünnungen nur mit einem besonderen Wert der Geschwindigkeit des H, aber nicht mit einem anderen, eine befriedigende Dissoziationskonstante (vgl. DRUCKER, Ztschr. f. physik. Ch. 49. 563; C. 1904. II. 1361) geben. So geben die Leitfähigkeiten der *Cyanessigsäure* in W. bei 25° mit $H' = 347,0$ eine viel bessere Konstante, als mit $H' = 352,0$. Ermittelt man also für einige SS. der passenden Stärke, $K = 0,001-0,01$, diejenigen Geschwindigkeitswerte für H, die in jedem Falle eine befriedigende K. liefern, so liefert ein Vergleich dieser Werte ein Kriterium der möglichen Genauigkeit der Best. Als geeignete SS. kommen neben *Cyanessigsäure* noch *o-Nitrobenzoesäure*, *o-Chlorbenzoesäure* und *3,5-Dinitrobenzoesäure* in Betracht; bei stärkeren Säuren sind die Versuchsfehler zu groß, bei schwächeren bleibt die Geschwindigkeit für H' zu unbestimmt. Nachdem dann bewiesen worden war, daß die Verunreinigungen eines mit etwas NESSLERS Reagens destillierten Wassers von der spezifischen Leitfähigkeit $0,90 \times 10^{-8}$ bei einer so schwachen S. wie *Essigsäure* die Ableitung einer sehr befriedigenden Konstanten bis zu einer Verdünnung von $v = 5000$ ohne jede Korrektur zulassen, was bei stärkeren SS. dann erst recht zutrifft, und aus den Leitfähigkeiten der Na-Salze die Beweglichkeit des Anions der *Cyanessigsäure* zu 38,9, der *o-Nitrobenzoesäure* zu 32,2, der *o-Chlorbenzoesäure* zu 32,8 und der *3,5-Dinitrobenzoesäure* zu 29,1 gefunden worden war, wurde aus den Leitfähigkeiten der vier Säuren in W. die mittlere Geschwindigkeit des H' zu 347,0 gefunden, ein Wert, der auch mit noch stärker leitendem W. erhalten wurde.

Die vier untersuchten SS. gehören zu den mittleren Elektrolyten, denn sie folgen dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz nur in sehr verd. Lsg. Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich als Grenze der Gültigkeit des Gesetzes eine Ionenkonzentration $2v/m < 600$, wenn m der Dissoziationsgrad bei der Verdünnung v ist (vgl. WEGSCHEIDER, Ztschr. f. physik. Ch. 69. 603; C. 1910. I. 228). — Eine für alle SS. gültige *Dissoziationsformel* läßt sich aus der OSTWALDSchen und der VAN'T HOFFSchen Formel zusammensetzen: $m^2/(1-m)v = k + c(1-m)/m$. Diese Gleichung enthält die beiden anderen als Grenzfälle. In ihr nimmt der Wert von $m^2/(1-m)v$ mit der Konzentration ab, um schließlich den Grenzwert k_{∞} zu erreichen. Letzteren findet man aus den Leitfähigkeiten einer Verdünnungsreihe unter Benutzung eines solchen Wertes der Geschwindigkeit von H, der für $m^2/(1-m)v$ langsam fallende, einem Grenzwert zustrebende Werte liefert. Der oben benutzte Wert 347,0 gibt konstante Werte von $m^2/(1-m)v$; um langsam fallende zu erhalten, muß ein etwas höherer Wert genommen werden. Der mittlere geeignete Wert ist 347,2; eine Kritik der Genauigkeit liefert $347,2 \pm 0,4$ bei 25°. Der Wert von c wird empirisch gefunden.

Mit Hilfe dieser Formel lassen sich die Versuchsergebnisse, die an sehr verschiedenen SS. erhalten wurden, mit befriedigender Übereinstimmung berechnen. Folgende Werte der Konstanten wurden, vielfach nach Literaturdaten, gefunden:

	k	c
Essigsäure	0,000 018 5	—
<i>o</i> -Brombenzoesäure	0,001 40	0,000 04
<i>p</i> -Nitrophenylglykolsäure	0,001 49	0,000 04
3,5-Dinitrobenzoesäure	0,001 57	0,000 03
Anilin- <i>o</i> -sulfosäure	0,003 10	0,000 15
Cyanessigsäure	0,003 68	0,000 10
Trichlormilchsäure	0,004 40	0,000 20
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	0,006 20	0,000 32
Phosphorsäure	0,0070	0,0013
5-Brom-2-nitrobenzoesäure	0,012	0,007
4,6-Dibromanilin-3-sulfosäure	0,019	0,030
Dichloressigsäure	0,0316	0,080
β -Resorcyllsäure	0,032	0,075
Trichlorbuttersäure	0,095	0,35
<i>p</i> -Toluolsulfosäure	0,090	5,6
β -Naphthalinsulfosäure	0,120	6,6
Chlorwasserstoffsäure	—	13,4.

Für sehr schwache SS. ist c praktisch = 0, für sehr starke k = 0; ein Zusammenhang zwischen c u. k scheint nicht zu bestehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1275—96. Juli. Edinburgh. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. M. Tyndall, *Über die Ausbreitung der Entladung von einer elektrischen Spitze.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 585; C. 1911. II. 123.) Der Vf. wandte eine Methode zum Vergleich der spezifischen Geschwindigkeiten von Ionen unter verschiedenen physikalischen Bedingungen (aus der Verteilung des Stromes über die Platte bei der Plattenspitzenentladung) auf die Unters. der Ionen in Luft an. Der beobachtete Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeiten der negativen u. positiven Ionen bei Atmosphärendruck stimmt mit dem gewöhnlich angenommenen (1,39 gefunden statt 1,37) überein. Es zeigte sich, daß die Methode bei niederen Drucken keine Anwendung finden kann. (Philos. Magazine [6] 24. 424—32. Sept. Bristol. Univ.) BUGGE.

W. G. Cady und F. G. Benedict, *Die magnetische Reaktion einer zwischen den Polen eines Magnets kreisenden Kupferscheibe.* Zur Messung der von einem Menschen geleisteten Arbeit gebrauchen die Vff. das von ihnen sog. Zweirad-ergometer. Es wird eine Beschreibung dieses Instruments und seiner Eichung in einem großen Calorimeter gegeben. Dabei ergibt sich, daß die pro Umdrehung der Pedale verausgabte Wärmemenge nicht proportional der Geschwindigkeit zunimmt, sondern einen Höchstwert erreicht und dann abnimmt. Indes kann man innerhalb der gewöhnlich benutzten Geschwindigkeiten die Wärme pro Umdrehung praktisch als konstant annehmen. Die geschilderte Eigentümlichkeit der Eichungsergebnisse zu erklären, ist der Hauptzweck der Unters. Zu diesem Zwecke wird die Theorie der in der rotierenden, das Hinterrad des Zweirades bildenden Cu-Scheibe erzeugten Wirbelströme erörtert. Um diese zu prüfen, wurde das Feld zwischen den Polen des Magnets, zwischen dessen Polen die Scheibe kreiste, mit einer Bi-Spirale untersucht. Auf Grund der Beobachtungen wurden Kurven gezeichnet, welche das Magnetfeld an verschiedenen Punkten im Luftraume und bei

verschiedenen Geschwindigkeiten der Cu-Scheibe zeigen. Diese Kurven zeigen deutlich die durch die Drehung der Scheibe hervorgerufene Verzerrung des Feldes, sowie auch eine ausgesprochene Schwächung des Feldes bei zunehmender Geschwindigkeit. Die Forderungen der Theorie sind nahezu genau erfüllt; insbesondere läßt sich eine Kurve zeichnen, die sich nur auf magnetische Daten stützt und dieselbe allgemeine Gestalt hat wie die tatsächliche Eichkurve des Zweiradergometers. Damit ist der Beweis erbracht, daß die eigentümliche Gestalt der Eichkurve von der entmagnetisierenden Wirkung der Wirbelströme in der Scheibe herrührt. Das von den Wirbelströmen in der Scheibe herrührende Magnetfeld wurde teilweise mit einem Kompaß untersucht. Die Verteilung der Stromlinien in der Scheibe wurde ebenfalls untersucht und die Gesamtintensität der Wirbelströme schätzungsweise ermittelt. Die Verringerung des gesamten Magnetflusses, die durch die Drehung der Scheibe verursacht wird, wurde mit einem ballistischen Galvanometer gemessen. Es wird die Schwächung besprochen, welche permanente Magnete erfahren, wenn sie relativ zu leitenden Massen bewegt werden, und zwar besonders im Hinblick auf gedämpfte astatische Nadeln, und auf die permanenten Magnete in registrierenden Elektrizitätszählern. Es werden die bei der Konstruktion elektrischer Bremsen u. anderer elektromagnetischer Dämpfungsvorrichtungen zu beachtenden allgemeinen Prinzipien zusammengefaßt mit besonderer Berücksichtigung des Problems der größtmöglichen Verminderung der entmagnetisierenden Wrkg. der Wirbelströme. (Physikal. Ztschr. 13. 920—30. 1/10. [19/8.] Nutrition Lab. of the CARNEGIE Inst. of Washington, Boston. U. S. A.)

BYK.

W. Gaede, *Die äußere Reibung der Gase und ein neues Prinzip für Luftpumpen: die Molekularluftpumpe*. In sehr verd. Gasen, aber oberhalb 0,001 mm Hg Druck, bildet sich an der Wand eine fest haftende dünne Gasschicht, die es bewirkt, daß die von allen Seiten auf die Wand auftreffenden Molekeln vorzugsweise senkrecht zur Wand reflektiert werden. Wird die Wand bewegt, so treten Druckunterschiede auf, indem das Gas im Sinne der Eigenbewegung der Wand fortgeführt wird. Diese Druckunterschiede, die nahezu unabhängig vom Gesamtdruck sind, werden vom Vf. zur Konstruktion einer neuen Hochvakuumluftpumpe benutzt, die allerdings die Herstellung eines Vorvakuums voraussetzt. Die Wirkungsweise der Pumpe wird durch die Fig. 50 erläutert. *A* ist ein um die Welle *a* drehbarer Zylinder. In das Gehäuse *B* ist eine von *n* bis *m* reichende Nut von der Tiefe *h* eingefräst. Dreht sich *A* im Sinne des Uhrzeigers, so wird das Gas von *n* nach *m* mitgerissen, und daher *n* evakuiert. Die Leistungsfähigkeit der neuen Pumpe übertrifft bei weitem alle bisher bekannten Pumpen und steigt mit der Tourenzahl der Achse. Der niedrigste erreichte Druck betrug 0,0000002 mm Hg. Ein besonderer Vorzug besteht darin, daß das erzeugte Vakuum frei von Dämpfen (Hg oder Öl) ist. Da die neue Pumpe auf den Konsequenzen der kinetischen Gastheorie beruht, so kann sie als Molekularluftpumpe bezeichnet werden; sie wird von der Firma E. LEYBOLDS Nachf., Köln, in den Handel gebracht. (Physikal. Ztschr. 13. 864—70. 1/9.; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1912. 775 bis 790. [17/7.]

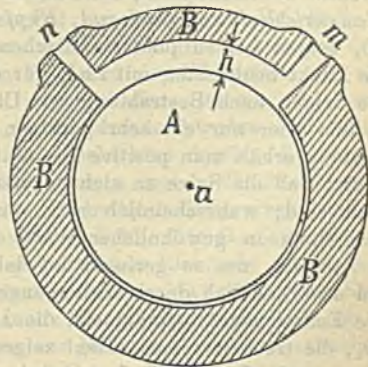


Fig. 50.

SACKUR.

H. Tetrode, *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum“*. In der auf S. 224 referierten Arbeit müssen einzelne Gleichungen berichtigt werden. So ergibt sich z. B. bei richtiger Rechnung, daß der Zahlenfaktor z nahezu gleich 1 ist, was auch bereits von SACKUR (vgl. S. 1088) angenommen worden ist. (Ann. der Physik [4] 39. 255—56. 5/9. [17/7.]) SACKUR.

L. Vegard, *Über die Lichterzeugung in Glimmlicht und Kanalstrahlen*. Zur Aufklärung der Vorgänge des Leuchtens ist es wünschenswert, die möglichen Variationen festzustellen, denen ein Spektrum bei der Änderung der Erregungsbedingungen unterworfen ist. Besondere Anregung erfuhr dieses Problem durch die Arbeiten von STARK über das Leuchten der Kanalstrahlen. Der Vf. hat die Intensitätsverteilung des Wasserstoffserienspektrums im Glimmlicht und für Kanalstrahlen unter verschiedenen Erregungsbedingungen experimentell studiert, und zwar nach der photographischen Methode durch Ausmessung der Schwärzung. Im einzelnen ergab sich z. B., daß die rote Linie im Vergleich zu den zwei nächsten Serienlinien im Glimmlicht viel schwächer ist als in den Kanalstrahlen unter sonst gleichen Entladungsbedingungen. Die Intensität nimmt mit wachsendem Gasdruck ab, die Intensitätsverteilung in bewegter und ruhender Intensität wird durch ein elektrisches Feld nicht merkbar beeinflusst. Im Glimmlicht macht sich der Einfluß des Druckes nur zwischen 0,13 und 1,0 mm bemerkbar. In einem höheren, ebenso großen Intervall ist kein Einfluß vorhanden. Im allgemeinen ergibt sich, daß die physikalischen Größen Temp. u. Druck nicht genügen, um die Intensitätsverteilung eines Serienspektrums zu charakterisieren. (Ann. der Physik [4] 39. 111—69. 5/9. [16/7.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

A. Ll. Hughes, *Der photoelektrische Effekt einiger Verbindungen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 376; C. 1912. I. 547.) Vf. untersuchte den *photoelektrischen Effekt* folgender Verbb.: Zinkchlorid, Phosphorpenoxyd, *Phosphortrijodid*, *Mercurio-* u. *Mercurijodid*, *Mercurio-* u. *Mercurichlorid*, Ferrichlorid, *Antimontrijodid*, *Wismuttrichlorid*, *Bariumoxyd*, *Kupferoxyd* u. *Anthracen*. — Trockenes $ZnCl_2$ und P_2O_5 zeigen keinen photoelektrischen Effekt; mit $FeCl_3$ wurde praktisch ebenfalls kein Effekt beobachtet, mit PbJ_2 nur ein sehr unbedeutender. Alle anderen Halogenide zeigen nach Bestrahlung mit Ultraviolett wohldefinierte Effekte. Zu Anfang ist kein oder nur ein sehr geringer Effekt wahrnehmbar; erst nach einiger Bestrahlung erhält man positive Resultate (SbJ_3 macht hiervon keine Ausnahme). Es scheint, daß die Salze an sich gegenüber Wellenlängen $> \lambda$ 1849 nicht photoelektrisch sind; wahrscheinlich zers. das Licht zunächst die Oberflächenschicht und wirkt dann in gewöhnlicher Weise auf das metallische Element ein. Je stabiler das Salz ist, um so geringer ist daher der photoelektrische Effekt. — *Anthracen* wird ausschließlich durch Wellenlängen $< \lambda$ 2002 photoelektrisch erregt. Die maximale Emissionsgeschwindigkeit, die λ 1849 entspricht, ist 0,87 Volt. — $ZnCl_2$ und P_2O_5 , die trocken keinen Effekt zeigen, reagieren photoelektrisch, wenn sie in Berührung mit feuchter Luft gebracht werden. Die photoelektrische Aktivität des W. ist zu gering, als daß sie in diesem Falle zur Erklärung herangezogen werden könnte. (Philos. Magazine [6] 24. 380—90. Sept.) BUGGE.

B. Bianu und L. Wertenstein, *Über eine ionisierende Strahlung, die auf radioaktiven Rückstoß zurückzuführen ist und von Polonium emittiert wird*. (Vgl. WERTENSTEIN, Le Radium 9. 6; C. 1912. I. 973.) Die Vff. versuchten, die vom *Polonium* ausgestoßenen, das nächste Zerfallsprod. bildenden Atome mit Hilfe der von ihnen erzeugten Ionisation nachzuweisen. Die hierzu benutzte Methode be-

stand darin, die vom Polonium produzierte Ionisation in einer geeigneten Ionisationskammer als Funktion des Druckes (1—40 mm Hg) zu untersuchen. Die erhaltenen Kurven sind vollständig analog den Kurven, die für die Ionisation durch Ra D bei seiner Ausstoßung aus Ra C als charakteristisch beobachtet wurden; sie zeigen deutlich die Existenz einer absorbierbaren Strahlung an. Das Durchdringungsvermögen der radioaktiven Projektionen aus Polonium ist derart, daß man annehmen kann, daß die ausgestoßenen Atome eine M. haben, die sich nur wenig von der M. der Atome des Ra D unterscheidet. Die Einw. eines Magnetfeldes, das bei niederen Drucken einen Teil des beobachteten Stromes unterdrückt, läßt erkennen, daß noch eine zweite leicht ablenkbare Strahlung sekundärer Natur vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 475—77. [26/8.*]) BUGGE.

A. S. Eve, *Ein Vergleich der Ionisation in geschlossenen Gefäßen, die auf Röntgen- u. γ -Strahlen zurückzuführen ist.* Geschlossene Metallgefäße von gleicher Größe (aus Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium) wurden der Einw. von X- und γ -Strahlen (Ra C) ausgesetzt u. die Ionisierungseffekte in beiden Fällen gemessen. Es ergab sich, daß mit X-Strahlen die Ionisation in den Gefäßen aus schwereren Metallen geringer ist als bei Anwendung der leichteren Metalle. Im Falle der γ -Strahlen dagegen zeigte sich, daß die Metalle mit höherem At.-Gew. eine stärkere Ionisation verursachen als die mit niederem At.-Gew. Der Vf. gibt eine theoretische Erklärung dieser Resultate und weist nach, daß die beobachteten Effekte nicht mit der Ansicht, daß γ - und X-Strahlen wesensgleich sind, im Mißklang stehen. (Philos. Magazine [6] 24. 432—36. Sept. [15/6.*] Montreal. MC GILL Univ.) BUGGE.

Eberhard Buchwald, *Zur Berechnung der γ -Strahlschwankungen.* Theoretische Erörterung der bisher vorliegenden Messungen der γ -Strahlschwankungen. (Ann. der Physik [4] 39. 41—52. 5/9. [4/6.] München. Inst. für theoret. Physik.) SACKUR.

Fr. Hauser, *Über die Anfangsgeschwindigkeit der δ -Strahlen.* Bei Ruß und Kohle und wohl bei jeder rauhen Oberfläche benötigt ein großer Teil der durch α -Strahlen ausgelösten Sekundärstrahlen zum Verlassen der Elektroden ein elektrisches Feld. Um auch die letzten Strahlen wegzuschaffen, ist ein sehr starkes Feld nötig. Sowohl die von polonisierten glatten Metallelektroden austretenden negativen Strahlen, als auch die an glatten Metallelektroden durch α -Strahlen erzeugten Austritts- und Aufprallstrahlen verlassen, wenn auch vielleicht nicht alle, so doch in der Mehrzahl schon bei 0 Volt die Elektroden. Etwa wegzutreibende Strahlen benötigen hierzu nur ein sehr schwaches Feld. Die Geschwindigkeitsverteilung scheint sowohl für die von der polonisierten Elektrode ausgehenden negativen Strahlen, als auch für die Sekundärstrahlen der MAXWELLSchen Kurve für die Gasmoleküle ähnlich zu sein. Eine genaue Festlegung der Grenzen für die Maximalgeschwindigkeit der Strahlen ist wegen der geringen Anzahl der schnellsten von ihnen nicht möglich. Unter den von der polonisierten Elektrode ausgesandten negativen Strahlen sind noch einige, deren Geschwindigkeit 33—43 Volt entspricht. Unter den Sekundärstrahlen sind, außer vielleicht bei Al und Ruß, sicher einige vorhanden, deren Geschwindigkeit 15—20 Volt entspricht; doch wahrscheinlich keine mehr, deren Geschwindigkeit die der schnellsten die polonisierte Platte verlassenden negativen Strahlen übertrifft. Die mittlere Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen entspricht jedenfalls nur etwa 4—10 Volt, und die am häufigsten vorkommende nie mehr als 6 Volt. (Physikal. Ztschr. 13. 936—40. 1/10. [Juli.] Erlangen.) BYK.

P. Zeeman und C. M. Hoogenboom, *Elektrische Doppelbrechung in einigen künstlichen Wolken und Dämpfen*. Da elektrische Doppelbrechung in Gasen noch nicht bekannt ist, so untersuchen Vff. zunächst Nebel, bei denen die einzelnen suspendierten Teilchen gewissermaßen die Rolle von Molekülen spielen, und bei denen man feststellen kann, ob die Partikel etwa Rotationskörper sind, deren Orientierung durch das elektrische Feld die Doppelbrechung bedingt. Neben der Doppelbrechung ist in jedem Falle auf etwaiges Vorhandensein von Dichroismus zu achten, der zu teilweise ähnlichen Erscheinungen Anlaß gibt. Das Licht eines Nernstkörpers wird parallel gemacht und in einer Ebene polarisiert, die gegen die Horizontale um 45° geneigt ist. Der Dampf oder die Wolke wird in eine horizontale Röhre gebracht, die im Inneren Platten enthält, die mit der Elektrizitätsquelle verbunden sind. Die Röhre ist mit dünnen Deckglasplatten verschlossen. Zwei seitliche Ansatzröhren dienen zum Ein- und Auslassen der Dämpfe. Hinter der Röhre befindet sich das analysierende Nicol. Ein zwischen dem Polarisator u. der Röhre befindlicher doppeltbrechender, gespannter Glasstab gibt im Gesichtsfeld eine dunkle Bande, die durch zwei horizontale Drähte eingefasst wird und die bei Anwesenheit einer doppeltbrechenden Substanz in der Röhre sich nach oben oder nach unten, je nach dem Sinne der Doppelbrechung, bewegt. Der absolute Wert des Betrages der Doppelbrechung wurde durch einen SOLEIL-BABINETschen Kompensator bestimmt. Die mittels der Anordnung gerade noch merkliche Phasendifferenz betrug $6 \cdot 10^{-5} \lambda$. Bei Dichroismus muß bei dem geschilderten Verf. infolge Drehung der Polarisationssebene ein Verblässen der Bande erfolgen, statt einer Verschiebung. Die Verss. mit *Salmiaknebel* zeigten sogleich deutlich, daß hauptsächlich nur die Doppelbrechung wirksam ist. Das Vorzeichen der elektrischen Doppelbrechung (KERRscher Effekt) ist positiv. Wegen der Störungen, die von der Wärmewrkg. durch das elektrische Feld herrühren, wird bei der eigentlichen Messung das Feld nur momentan angelegt. Bei Feldern von 8000 Volt wird der Dichroismus so stark, daß die Bande vollständig verschwindet. Im Laufe der Zeit ändert der Salmiakwolke ihre Beschaffenheit derart, daß die anfänglich positive Doppelbrechung negativ wird; der Dichroismus ändert seine Richtung nicht; die zur elektrischen Kraft parallelen Schwingungen werden stärker absorbiert. Zur Erklärung dieser zeitlichen Veränderung ziehen die Vff. die Tatsache heran, daß es mehrere polymorphe Salmiakmodifikationen gibt. Je nach der Bereitungsweise des Nebels kann man nämlich von vornherein positive oder negative Doppelbrechung erhalten. Nebel, der durch Einblasen von feingepulvertem, nicht ganz frisch sublimiertem Salmiak in die Beobachtungsröhre erhalten wurde, ergab eine Verschiebung der Bande nach oben. Nach der Orientierungshypothese der elektrischen Doppelbrechung soll eine absorbierende Substanz im elektrischen Felde ihr Absorptionsvermögen für natürliches Licht ändern. In der Tat beobachteten die Vff., daß die Farbe von Salmiaknebel beim Ein- und Ausschalten des Feldes im natürlichen Licht reversibel von mattgelben zu röteren Farbtönen übergeht. (Physikal. Ztschr. 13. 913—20. 1/10. [10/3. u. 17/8.]) BYK.

H. Lehmann, *Ultrarote Emissionsspekttra*. Ältere Messungen des Vfs. zeigen sowohl gegen die theoretischen Seriengleichungen von RITZ, sowie gegen neuere Messungen von PASCHEN nicht unerhebliche Differenzen. Als Ursache des Fehlers konnte die Nichtbeachtung der ABBÉschen Gesetze der „Strahlenbegrenzung“ erkannt werden. In der vorliegenden Abhandlung berichtet der Vf. über weitere „phosphorographische“ Unterss. ultraroter Emissionsspekttra, die bereits vor einigen Jahren von ihm ausgeführt und 1908 auf der Naturforscherversammlung mitgeteilt wurden. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß ultrarote Strahlen die Fähigkeit besitzen, die Phosphoreszenz auszulöschen. Einzelheiten der Methode

sind bereits von BERGMANN beschrieben worden (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 113. 145; C. 1908. I. 1612). Die Verss. erstrecken sich auf die Spektren von *Kupfer, Silber, Gold, Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Strontium, Barium, Aluminium, Thallium, Blei, Antimon und Wismut*. Die erhaltenen Wellenlängen werden gemeinschaftlich mit den von anderen Beobachtern gefundenen Zahlen tabellarisch wiedergegeben. (Ann. der Physik [4] 39. 53—79. 5/9. [18/5.] Jena.) SACKUR.

Ch. Wali-Mohammad, *Untersuchungen über magnetische Zerlegung feiner Spektrallinien im Vakuumlichtbogen*. Der Vf. benutzt ebenso wie JANICKI (Ann. der Physik [4] 29. 833; C. 1909. II. 961) eine Vakuumlampe, die eine WEHNELT'sche Kathode u. eine Anode aus dem zu untersuchenden Metall besitzt. Die Verss. wurden angestellt an den Metallen *Cadmium, Wismut, Zink u. Thallium*. Die im Magnetfeld auftretende Zerlegung der Trabanten ist eine äußerst komplizierte Erscheinung. (Ann. der Physik [4] 39. 225—50. 5/9. [22/7.] Göttingen.) SACKUR.

A. C. D. Rivett, *Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte von Mischungen in wässriger Lösung*. Es sind Gefrierpunktsbest. an wss. Lsgg. von 14 Salzen und ihren Mischungen mit *Äthylacetat* ausgeführt worden. Von Salzen fand Verwendung: *KCl, KNO₃, KBr, KJ, K₂SO₄, NaCl, NaBr, NaNO₃, LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, BaBr₂, Ba(NO₃)₂, CuSO₄*. Die experimentellen Bedingungen wurden dabei möglichst konstant gehalten. Es zeigte sich, daß die Gefrierpunktserniedrigungen bei den Mischungen nicht additiv, sondern in allen beobachteten Fällen größer als die Summe der Einzelwerte sind. Die Abweichungen von der Additivität sind wahrscheinlich den gegenseitigen Wrkkg. von Salz und Ester zuzuschreiben. Da man aber keine Kenntnis der relativen Größen dieser Wrkkg. besitzt, so ist angenommen, daß die ganze Wrkg. sowohl vom Salz, als auch vom Ester abhängt. Die Kurven zeigen, daß der Einfluß des Salzes und des Esters, jeweils der eigenen Konzentration proportional, von der Konzentration des anderen Komponenten aber unabhängig ist. Mit den Folgerungen aus der Hydrattheorie stimmen die Ergebnisse der Unters. nicht überein.

Dieselben Ergebnisse zeitigten auch Unterss., bei denen an Stelle des Äthylacetats *Rohrzucker* gel. wurde. Nur bei den stärkeren Lsgg. von *LiCl, MgCl₂* und *Mg(NO₃)₂* geben die Gefrierpunktserniedrigungen scharf ansteigende Kurven. Die Reihenfolge der Salze ist aber beim Rohrzucker eine andere als beim Äthylacetat. Auch das spricht gegen eine allein auf eine Hydrattheorie gegründete Erklärung. Zwischen den Wrkkg. auf den Gefrierpunkt und denen auf die Geschwindigkeitskonstante bei der Inversion ist keine deutliche Beziehung zu sehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 537—63. 24/9. [30/4.] Stockholm. NOBEL-Inst. für physik. Chemie.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

B. A. Joyner, *Die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds*. Vf. suchte, die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds wenigstens annähernd zu bestimmen. Die Verdrängungsmethode von NERNST u. SAND, bei welcher Vf. *CO₂* in ein Gemisch von wss. *NaOH* und *H₂O₂* einleitete und die Gewichtszunahme bestimmte, versagte, weil *H₂O₂* im Verhältnis zur *CO₂* eine zu schwache S. ist (ca. 98% des *NaOH* wurden an *CO₂* gebunden). Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der 30%ig. *H₂O₂*-Lsg. mit verzinneten Eisenblechelektroden nach CALVERT führte nur zu einem oberen Grenzwerte für die Affinitätskonstante ($K = 5 \cdot 10^{-12}$ bei 25°), da die spez. Leitfähigkeit des W. und seiner Verunreinigungen in der *H₂O₂*-Lsg. von

derselben Größenordnung ist, wie die des H_2O_2 . Aus der Hydrolyse des Salzes $NaHO_2$ nach der Verseifungsmethode fand Vf. bei $0^\circ K = 0,77 \cdot 10^{-2}$, nach der Ausschüttelmethode $0,59 \cdot 10^{-12}$, nach der Leitfähigkeitsmethode $0,64 \cdot 10^{-12}$ in solchen Konzentrationsgebieten, wo das H_2O_2 nach der Gleichung $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2'$ in Ionen zerfällt, also im Mittel $0,67 \cdot 10^{-12}$ bei 0° . Aus der Ionisationswärme ($Q = 8,6 \cdot 10^9$ cal. pro Mol) ergab sich $K = 2,4 \cdot 10^{-12}$ bei 25° . (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 103—15. 26/7. [8/6.] Zürich. Phys.-chem. u. elektrochem. Lab. der techn. Hochschule. Karlsruhe i. B.)

GROSCHUFF.

J. E. Enklaar, *Die Neutralisationskurven und Dissoziationskonstanten von Schwefelsäure und Citronensäure*. Durch Gaskettenmessung mit besonders konstruierter Gaselektrode wurden die Neutralisationskurven von Schwefel- u. Citronensäure ermittelt und die Dissoziationskonstanten dieser SS. berechnet (vgl. auch Chemisch Weekblad 8. 824; 9. 28; C. 1912. I. 70. 977). Es ergibt sich, daß die Best. der Neutralitätskurven der SS., verbunden mit der Berechnung der Dissoziationskonstante, Einsicht in die Struktur u. das Dissoziationschema der SS. ergeben kann, daß die Ergebnisse der Gaskettenmessung für Schwefel- u. Citronensäure mit denen der Leitfähigkeitsmessungen u. der Gefrierdaten übereinstimmen, und daß das Auftreten von primären und sekundären Salzen bei der Neutralisation sich nur in speziellen Fällen durch Knicke in der Kurve kund gibt. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 617—30. 24/9. [Juli.] Utrecht [Holland]. Lab. der höh. Bürgerschule.)

LEIMBACH.

C. Drucker, *Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung*. Vf. stellt gegen ENKLAAR (s. voranst. Ref.) fest, daß er auch schon die Dissoziationskonstante für H_2SO_4 aus Gaskettenmessungen berechnet hat. Außerdem hat er die Beweglichkeit von HSO_4'' nur halb so groß angenommen als die von $\frac{1}{2}SO_4''$. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 630. 24/9.)

LEIMBACH.

Georges Baume und F. Louis Perrot, *Über das Atomgewicht des Chlors*. Vf. haben das At.-Gew. des Cl dadurch bestimmt, daß sie gasförmige HCl vorsichtig mit einem bekannten Gewicht von fl. NH_3 vereinigten u. aus dem sich ergebenden Verhältnis von $NH_3 : HCl$ den gesuchten Wert berechneten. Das Prinzip der Methode und der bei diesen Bestst. benutzte App., welcher im Original abgebildet ist, gleichen denjenigen, welche von BAUME für die Best. der Schmelzkurven sehr leicht flüchtiger Gemische (Journ. de Chim. physique 9. 244; C. 1911. II. 657) empfohlen worden sind. Diese Bestst. führten im Mittel zu dem Wert 35,465, wenn $N = 14,009$ gesetzt wird. Vf. betrachten das erhaltene Resultat als eine Bestätigung des internationalen Wertes $Cl = 35,460$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 461—64. [19/8.*])

DÜSTERBEHN.

George Barger und Ellen Field, *Blaue Adsorptionsverbindungen des Jods*. Teil I. *Stärke, Saponarin und Cholalsäure*. Eine vergleichende Unters. der blauen Jodverb. von Stärke, Saponarin und Cholalsäure ergab, daß diese, soweit sie krystallisiert sind, Additionsverb. in Atomverhältnissen sein können; sind sie aber kolloidal oder amorph, so wird das Jod auch in hohem Maße adsorbiert, was besonders für die Stärke (vgl. HARRISON, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 5; C. 1911. II. 1434) zutrifft. — Eine bei 18° hergestellte gesättigte wss. Lsg. von Saponarin (Journ. Chem. Soc. London 89. 1210; C. 1906. II. 1062) enthält 1 Tl. in 7100 Tln. W.; eine solche Lsg. wird ebenso wie der krystallisierte Stoff durch Jod nicht gefärbt. Dagegen werden kolloidale Lsgg., aus Lsgg. in Alkali, Pyridin oder Formamid durch Ansäuern oder Verdünnen mit W. oder durch Ab-

kühlen h. wss. Lsgg. gewonnen, durch Jod in KJ blau gefärbt; diese Farbe verschwindet, wenn durch Verdünnen die normale Löslichkeit erreicht wird. Das blaue Hydrosol wird durch Elektrolyte ausgeflockt; es erweist sich dabei als ein negatives Suspensionskolloid, was durch das Verhalten gegen basische kolloidale Farbstoffe bestätigt wird; die zur Fällung erforderlichen Konzentrationen von ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen verhalten sich durchschnittlich wie 50 : 2,2 : 0,2. Die kolloidale Saponarinlsg. wird zum Unterschied von der des „Jodids“ durch Elektrolyte nicht gefällt; die Oberflächenspannung zwischen den beiden Phasen der Saponarinlsg. wird demnach durch die Adsorption des Jods durch die Saponarinteilchen vermindert; eine nähere Unters. dieser Verhältnisse scheiterte an der Unmöglichkeit, eine kolloidale Jodlsg. herzustellen.

Qualitativ verhält sich das blaue *Stärkejodid* wie die blaue Saponarinverb.; letztere kann aber zum Unterschied von jenem auch in blauen Nadeln erhalten werden, wenn man die Lsg. des Glucosids in verd. Eg. mit Jod in KJ versetzt u. die Lsg. eindunsten läßt. Für die B. der blauen Adsorptionsverb. ist die Anwesenheit von KJ oder eines anderen Elektrolyten erforderlich, dessen Adsorption durch Leitfähigkeitsmessungen nach dem Ausflocken bewiesen wird. Die Zus. des kolloidalen Saponarinjodids entspricht innerhalb gewisser Grenzen keiner einfachen chemischen Verb., läßt sich aber durch FREUNDLICHs Adsorptionsformel für $\alpha = 1,23$ und $1/n = 0,167$ berechnen. Die B. der roten Jodide von Saponarin und Stärke (vgl. HALE, Amer. Chem. Journ. 28. 438; C. 1902. II. 26) bei Einw. von viel KJ auf die blauen scheint ein lyotropischer Effekt des Anions zu sein, denn die blauen Stoffe werden beim Trocknen rot und durch W. sofort wieder blau. — Die erst oberhalb einer gewissen Jodkonzentration ($n/5000 - n/2500$) entstehende Verb. von Jod und *Cholalsäure* scheint eine dissoziierende stöchiometrische Verb. zu sein, die sehr leicht in Nadeln krystallisiert erhalten wird. Scheidet sich aber Cholalsäure in Ggw. von Jod amorph aus, so geht die Adsorption erheblich über 1 Atom Jod per Mol. Cholalsäure hinaus. Solange bei der Zers. von Natriumcholat durch SS. in Ggw. von Jod in steigender Konzentration sich eine blaue Jodverb. abscheidet, folgt die Zus. derselben der FREUNDLICHschen Formel mit $\alpha = 2,58$ und $1/n = 0,168$; dann wächst aber der Jodgehalt sehr viel schneller, während der Nd. gleichzeitig schwarz und endlich braun wird. Das blaue Kolloid ist wieder negativ; eine Rotfärbung konnte nicht erzielt werden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1394—1408. Juli. London. New Cross. GOLDSMITHS' College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Morris W. Travers und Bames Chandra Ray, *Borohydrate. I.* Läßt man auf das Reaktionsprodukt von Mg auf B_2O_3 verd. Säuren einwirken, so entwickelt sich ein Gas, das nach JONES und TAYLOR (Transactions of the Chemical Society 39. 213) u. nach RAMSAY u. HATFIELD (Proceedings Chem. Soc. 17. 152; C. 1901. II. 164) aus Hydriden des Bors bestehen soll, deren Zus. aber noch unbekannt ist. Daneben sollen auch noch feste Borhydride auftreten können. Nach den vorliegenden Unterss. enthalten diese Reaktionsprodd. aber außer B und H auch noch O, so daß man die Verb. wohl besser als Borohydrate bezeichnet.

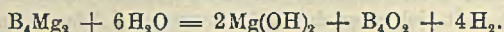
Schmilzt man zwei Teile *Mg-Pulver* und einen Teil *Borsäureanhydrid* bei heller Rotglut in einer H_2 -Atmosphäre zusammen, so erhält man ein graues Pulver, das sich beim Verreiben mit W. erwärmt u. langsam Gas entwickelt. Die Lsg. selbst besitzt eine gelbe Farbe und ist schwach alkalisch. Beim Erwärmen scheidet sich ein gelatinöser Nd. aus, beim Kochen entweicht H_2 . Der eigentümliche Geruch der Lsg. ist wahrscheinlich auf Borhydride zurückzuführen. Auf Zusatz von SS. entwickelt die Lsg. noch sehr reichlich Gas von demselben Geruche, das auch mit

grüner Flamme verbrennt. Eine quantitative Unters. zeigte aber, daß dies Gas aus reinem H_2 , mit nur Spuren einer Borverbindung bestand.

Sowohl die wss. Lsg. wie auch die angesäuerte Lsg. besitzen stark reduzierende Eigenschaften. Sie absorbieren Jod und fällen die Schwermetalle aus den Lsgg. ihrer Salze aus. So wird aus Silbernitratlsg. metallisches Silber, aus einer erwärmten Kupfersulfatlsg. ein roter Nd. ausgefällt, der aus einer Cyankaliumlag. Gas entwickelt und Kupferhydrid zu sein scheint. Die gelbe Farbe der wss. Lsgg. des Magnesiumborsäurereaktionsprod. ist auf kolloidales Bor zurückzuführen.

Um die in der Lsg. enthaltenen Verbb. kennen zu lernen, wurde eine größere Anzahl Analysen ausgeführt, indem die bei der Behandlung mit W. und mit S. entweichende Gasmenge gemessen wurde. Ferner wurde das Jodbindungsvermögen der Lsg. festgestellt. Außerdem wurde der Bor- und Magnesiumgehalt bestimmt. Bei der Dest. der Lsg. ging ferner eine Borverb. über, der die Formel $(B_2O_3)_n$ zukommt, die aber nicht sauer reagiert und nicht *Borsäure*, bezw. *Borsäureanhydrid* ist, wohl aber *isomer* damit.

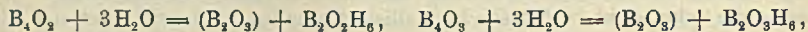
Aus ihren Unterss. ziehen die Vf. den Schluß, daß es neben dem *Magnesiumborid*, B_2Mg_3 , auch noch andere Boride geben muß, wie z. B. B_4Mg_3 . Dieses Produkt reagiert mit W. nach der Gleichung:



Entsprechend reagiert das normale Borid nach:



Das so entstehende *Boroxyd*, B_4O_2 , und auch ein anderes von der Formel B_4O_3 setzen sich dann weiter mit Wasser um:

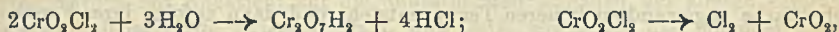


wo (B_2O_3) das nichtsaure und flüchtige Isomere der Borsäure ist. Die daneben entstehenden Borohydrate können sich dann auf verschiedene Arten noch weiter unter Wasserstoffabspaltung umsetzen. Mit Jod tritt z. B. folgende Reaktion ein: $B_2O_2 + H_2O + J_2 = B_2O_3 + 2HJ$. — Die Unters. soll fortgesetzt und noch weiter ausgedehnt werden. (Proc. Royal Soc. London Ser. A. 87. 163—79. 21/8. [20/5. 27/6.*] Indian Institute of Science, Bangalore.) MEYER.

Paul Rohland, *Über die Absorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens V.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 110; C. 1910. II. 137; vgl. ferner VAN BEMMELEN-Festschrift 26; C. 1911. I. 1086.) Vf. hatte früher gefunden, daß auch manche kristalloide Farbstoffe (wenn sie eine komplizierte Zus. haben) von Tönen absorbiert werden. Dieser Widerspruch löst sich durch die Annahme, daß solche Farbstoffe nur in verd. Lsg. kristalloid sind, in konzentrierteren dagegen polymerisiert u. kolloid sind. Je nach der Natur des Farbstoffes tritt der polymerisiert-kolloide Zustand bei niederer oder höherer Konzentration der Lsg. ein, so daß also von den betreffenden Tönen nur kolloide Stoffe absorbiert werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 116—18. 26/7. [12/6.] Stuttgart. Inst. für Elektrochemie u. techn. Chemie der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Moles und L. Gómez, *Über das Chromylchlorid*. Es werden genaue Angaben zur Darst. von ganz reinem Chromylchlorid gemacht. In einer tubulierten Retorte von 1,5 l Inhalt mit tubulierter, wassergekühlter Vorlage, welche mit einer H_2SO_4 -Waschflasche verbunden ist, wird ein Gemisch von ganz trockenen u. fein gepulverten 50 g NaCl und ca. 80 g Kaliumdichromat mit ca. 150 g rauchender H_2SO_4 in kleinen Portionen versetzt. Die Rk. erfolgt schon in der Kälte, stärker

aber bei gelinder Erwärmung, nachdem alle H_2SO_4 zugesetzt ist. Sobald die Schaumbildung aufhört, läßt man erkalten. Die Ausbeute an CrO_2Cl_2 beträgt dann ca. 50%. Weiteres Erhitzen vermehrt die Ausbeute, liefert aber auch störende Nebenprodd. wie Chlor, Chromoxyd, Chrompolyschwefelsäureverb. Durch fraktionierte Dest. in besonderem App. rein dargestelltes Chromylchlorid bildet eine ganz klare, bewegliche, dunkelrote Fl. Die Dämpfe sind rubinrot und werden mit feuchter Luft nach den Gleichungen:



zers. Vor Luft und Licht geschützt, ist das Chromylchlorid lange beständig. Bei Oxydationen mittels Chromylchlorid ist immer Ozongeruch zu bemerken. Auch bläuen die Dämpfe Jodkaliumstärkepapier. Fl. Ammoniak, Pyridin, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Ameisensäure und Formamid reagieren schon in der Kälte sehr heftig mit Chromylchlorid, in POCl_3 , PSCl_3 , CS_2 u. CCl_4 löst es sich ohne merkliche Zers.

In besonders konstruiertem App. wurde die Siedetemp. bei wechselnden Drucken bestimmt. Daraus wurde eine Dampfdruckkurve (Fig. 51) gezeichnet und folgende Temperaturgleichung berechnet: $t = 53,63 + 0,1271 p - 0,000058 p^2$. Für das Druckintervall $p = 680$ bis 800 mm läßt sich auch die Korrekionsformel von YOUNG benutzen:

$$\Theta = 0,000012 (760 - p)(273 + t),$$

u. man erhält als Siedetemp. $t_c = t + \Theta = 116,63^\circ$, während $116,7^\circ$ experimentell gefunden wurde. F. ist $-96,5 \pm 0,5^\circ$, D_4^{-17} 2,0515 bis 2,0528. D_4^0 1,9582—1,9591. D_4^{25} 1,9113—1,9124. DD. 5,31, Lösungswärme 17,86 Cal. Das kryoskopische Verhalten des CrO_2Cl_2 zeigt

merkwürdige Anomalien. Während die Lösungen in POCl_3 normal sind und zeigen, daß das CrO_2Cl_2 undissoziiert gel. ist, ergeben sich aus den Essigsäurelösgg., wahrscheinlich infolge einer Assoziation, zu große Molargewichte, die mit der Konzentration langsam zunehmen. Analog ist das Verhalten des CrO_2Cl_2 im Nitrobenzol, Äthylbromid u. Tetrachlorkohlenstoff, wo sogar M-Werte 2,5-mal größer als die theoretischen erhalten werden. Die beobachteten maximalen Abweichungen der M-Werte in den verschiedenen Lösungsmitteln von dem theoretischen Wert lassen sich nach dem Mol.-Gew. der Lösungsmittel ordnen: $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (187) 244—140. CCl_4 (150) 118. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (123) 86—74. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (60) 30—20. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 513—30. 24/9. [März] Madrid. Phys.-chem. Abt. des Lab. de Investigaciones Fisicas.)

LEIMBACH.

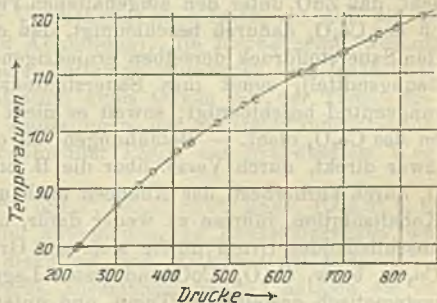


Fig. 51.

Siegfried Burgstaller, *Über die Ursache der Färbung gewisser mit Kobaltlösung erzeugter Mineralfarben.* Die beim Durchfeuchten verschiedentlicher anorganischer Substrate mit Kobaltsolution und nachfolgendem Glühen entstehenden Prodd. sind — abgesehen von den mit größerer Wahrscheinlichkeit als chemische Verb. anzusehenden Körpern und den mechanischen Gemengen von Substrat und Kobaltoxyd — blau, rosa u. grün gefärbt. Dem auffälligen Parallelismus zwischen den beiden ersten Tönen und der Molekular-, bezw. Ionenfarbe des Kobalts, sowie dem Umstande, daß dieselben auf weißen, die grünen Färbungen auf gelben Sub-

straten erhalten werden, wurde durch die Hypothese von L. STORCH Rechnung getragen, daß diese Färbungen durch die B. fester Lsgg. verursacht sind, in welchen das Kobalt, je nachdem es in einem ähnlichen Zustand, wie in seinen komplexen oder in seinen stärker dissoziierten Salzen auftritt, blau oder rosa tingierend wirkt und mit der Farbe des Lösungsmittels eine Mischfarbe liefert. Ist das Lösungsmittel im ersteren Falle weiß, z. B. Tonerde, so resultiert ein Blau (THENARDS Blau), ist es gelb, z. B. eine gelbe Modifikation des ZnO , die bei der zur B. der Kobaltfarbe angewandten höheren Temp. entsteht und dann zufolge ihrer Funktion als Lösungsmittel eine Herabdrückung der Umwandlungstemp. erfährt, ein Grün (RINMANN'S Grün).

Rinnmanns Grün wurde durch Tränken von Zinkoxyd mit Kobaltnitratlsg. und Glühen der nach dem Eindampfen zur Trockne verbleibenden M. bei $750-760^\circ$ dargestellt. Es wurde als eine feste Lsg. erkannt, welche das Kobalt als Oxydul, und zwar, bei $750-760^\circ$ gesättigt, auf 100 Mole ZnO 7,05 Mole CoO enthält. Die Ermittlung dieses Verhältnisses wurde durch Auffindung der Tatsache ermöglicht, daß die feste Lsg. $ZnO + CoO$ in Ammoniumcarbonat l., freies CoO darin unl. ist. Ferner wurde es im Anschluß an die Ergebnisse einer besonderen Unters. über die Beständigkeit der Kobaltoxyde (vgl. nachstehendes Ref.) wahrscheinlich gemacht, daß ZnO unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen den Dissoziationsprozeß des Co_3O_4 dadurch beschleunigt, daß es den festen Lsgg. von CoO in Co_3O_4 , das den Sauerstoffdruck derselben erniedrigende CoO entzieht (Verteilung zwischen 2 Lösungsmittel), somit ihre Sauerstofftension erhöht. Bariumsulfat als Verdünnungsmittel beschleunigt, soweit es nicht chemisch verändert wird, die Dissoziation des Co_3O_4 nicht. — Bemühungen, die obige Hypothese weiter zu verifizieren, und zwar direkt, durch Verss. über die B. einer gelben Modifikation des ZnO , indirekt, durch Vorherbest. der Nuancen noch unbekannter Färbungen seltener Erden mit Kobaltsolution, führten zu weder dafür, noch dagegen sprechenden Resultaten; ein abschließendes Urteil dürfte sich auf Grund des Verhaltens von Mischungen aus Co_2O_3 , bezw. Co_3O_4 , CoO und festen Lsgg. zwischen CoO und Co_3O_4 mit ZnO bei systematisch gesteigerter Temp. und unter der diffusionsfördernden Wrkg. sehr hoher Drucke fällen lassen. — Ceroxyd gibt gelblichgraue bis gelblichbraune Töne, Yttererde graue, Thorerde ähnliche, aber etwas weniger gelbstichige Färbungen als Ceroxyd.

Zur Darst. von *Thenards Blau* wurde eine Lsg. von Aluminiumnitrat und Kobaltnitrat auf dem Wasserbade eingeeengt, dann sehr vorsichtig auf einer Asbestplatte eingedampft und schließlich geglüht; das resultierende Blau war eine schaumige M. von großer Leuchtkraft, deren Färbung beim Pulverisieren indes erheblich blasser wurde. Die Unters. ergab, daß das THENARDS Blau das Co gleichfalls als Oxydul enthält. Zwecks analytischer Ermittlung seiner Konstitution wurde zunächst nach Lösungsmitteln gesucht, welche nur das überschüssige CoO , nicht aber das THENARDS Blau, bezw. das in diesem als integrierend Bestandteil vorhandene CoO angreifen, dann nach solchen, die nicht auf das freie Oxydul, wohl aber auf das Blau einwirken u. dieses entweder als Ganzes in Lsg. bringen oder wenigstens die Tonerde herauslösen und das integrierend vorliegende CoO dann aber in so feiner Verteilung zurücklassen, daß es nunmehr in anderweitige Rkk. mit größerer Geschwindigkeit als das freie Oxydul einzutreten vermag. Die für den ersteren Zweck unternommenen Verss. mit SS , Alkalien und Komplexbildnern führten nicht zum Ziel; für die zweite Methode erwies sich die Aufschließung der M. mit KOH , nachfolgendes Neutralisieren mit Weinsäure und Weiterbehandlung mit Kaliumoxalat unter zeitweiser Neutralisation der beim Lösen des CoO im Komplexbildner auftretenden Alkalität als aussichtsreich. Letztere Verss., sowie Verss. nach einer auf der Verschiedenheit der Auflösungs geschwindigkeit von

freiem und in THENARDS Blau integrierend vorliegendem CoO basierten Methode werden fortgesetzt. (Abhandlungen des Deutschen naturwissenschaftlich-medizinischen Vereins für Böhmen „Lotos“ in Prag 3. 57—80. 1912. Sep. vom Vf.) HÖHN.

Siegfried Burgstaller, *Untersuchungen über die Beständigkeit der Kobaltoxyde im Intervalle von Co_2O_3 bis CoO* . Die Unterss. über die Beständigkeit der Kobaltoxyde wurden mit Rücksicht auf die unbestimmten Angaben der älteren Literatur über zahlreiche Oxyde zwischen Co_2O_3 und CoO , sowie auf die einander widersprechenden (statischen) Tensionsmessungen von RICHARDS und BAXTER (Chem. News 81. 125) einerseits, SMITH und FOOTE (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1344; C. 1908. II. 1496) andererseits nach der dynamischen Methode in Angriff genommen. Im wesentlichen ergaben sich folgende Resultate: Die Dissoziationstemp. des Co_2O_3 beim Erhitzen an der Luft wurde unter Anwendung von Bädern mit sd. Diphenylamin, Anthracen u. Anthrachinon zwischen $364,6^\circ$ (bei 740,7 mm Druck) u. $371,7^\circ$ (bei 744 mm Druck) eingengt. Oberhalb der Dissoziationstemp., die für 746 mm Druck zu 369° , für 760 mm zu $372\text{—}373^\circ$ angegeben werden kann, wurde der zeitliche Verlauf der Zers. des Co_2O_3 in einem Schwefelbad und im elektrischen Ofen unter weitgehender Reduktion der möglichen Fehlerquellen studiert. — Die Aufstellung einer richtigen Definition der Versuchszeit (mit Rücksicht auf die unvermeidliche Periode der Anheizung und Abkühlung), die hierbei eine wesentliche Rolle spielte, gelang mit dem Vers., aus Zeittemperaturkurven und Isochronen für die Änderungen der Sauerstoffkonzentration eines Oxyds mit der Temp. die allgemeine Gestalt von Kurven für die Änderungen der Sauerstoffkonzentration des Oxyds mit der Zeit bei zu- oder abnehmender Temp. auf graphischem Wege zu ermitteln.

Die bei $371,7^\circ$, $430,6\text{—}431,3^\circ$, $514,5^\circ$, $581,5^\circ$, $705,5^\circ$, 869° , 1008° , $1062,5^\circ$ u. einem Barometerstand von 745 mm im Mittel aufgenommenen Reaktionskurven wurden nach verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert und mathematisch behandelt; mit einer Anzahl von Rückverwandlungsverss. zusammengehalten, nötigen sie zu folgender Darst.: Von der Dissoziationstemp. des Oxyds, Co_2O_3 , angefangen bis zu einer zwischen $705,5$ u. 869° gelegenen Temp. ist das *Oxyduloxyd*, Co_3O_4 , beständig; hieran schließt sich das Beständigkeitsgebiet des *Oxyduls*, CoO . Es ist jedoch nicht möglich, den Übergang von dem höheren in das nächst niedrigere Oxyd bei den betreffenden Dissoziationstemp. auch wirklich zu bewerkstelligen; in jedem Falle muß zunächst ein Gebiet fester Lsgg. passiert werden, welches beim Zerfall von Co_2O_3 von 369° bis mindestens $514,5^\circ$, höchstens $581,5^\circ$ reicht, beim Übergange von Co_3O_4 in CoO von der Dissoziationstemp. des Oxyduloxys bis wenigstens 869° , höchstens 1008° . Auch darüber hinaus treten noch Komplikationen auf, indem nämlich bei der Rk. $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ auch jenseits der erwähnten Grenze innerhalb eines weiteren Temperaturgebietes die Sauerstoffkonzentration des Oxyduls nicht völlig erreicht wird, weiteres bezüglich der Rk. $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4$ die Zers. zwar bis zum Co_3O_4 [nach einem Gesetz: $\left(\frac{C_0}{C}\right)^5 = 1 + kt$, dem indessen höchstens formeller Wert zukommt] fortzuschreiten scheint, wobei jedoch die Möglichkeit besteht, daß auch hier der Prozeß innerhalb eines größeren Temperaturintervalles noch vor dem Eintritt der Endkonzentration an O, wenn auch in viel größerer Nähe derselben als bei der Rk. $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, zum Stillstande kommt. Letztere Erscheinungen können ihre Erklärung vielleicht ausschließlich in einem Einschluß noch unzers. höheren Oxyds in dem daraus entstandenen niederen finden, aber auch zufolge ihrer Analogie mit anderweitigen Beobachtungen zu der Auffassung führen, daß sich an das erste Temperaturgebiet fester Lsgg. von Co_2O_3 u.

Co_3O_4 , bezw. Co_2O_3 und CoO ein zweites, bis zur Dissoziationstemp. des Co_3O_4 , bezw. CoO reichendes, anschließt.

Die für die Rückbildung der Oxyde aus metallischem Co an der Luft gewonnenen Reaktionskurven zeigen, daß die Oxydation bei 300° und $431\text{--}431,5^\circ$ Co_3O_4 liefert und bei 869° in das Gebiet der festen Lsgg. zwischen Co_3O_4 u. CoO führt, welches somit von beiden Seiten erreicht wurde. — Die Existenz fester Lsgg. und die Besonderheiten der untersuchten Rkk., speziell ihr nach relativ kurzer Zeit außerordentlich verlangsames Tempo, erklären die mannigfachen Angaben über zahlreiche unwahrscheinliche Kobaltoxyde. — *Diphenylamin* hat $Kp_{739,2}$ $300,2^\circ$ (korr.), Kp_{780} $301,69^\circ$, bezw. $301,9^\circ$ (korr.), *Anthracen* Kp_{780} $339,77^\circ$ (korr.), *Anthrachinon* Kp_{780} $377,21^\circ$ (korr.). (Abhandlungen des Deutschen naturwissenschaftlich-medizinischen Vereines für Böhmen „Lotos“ in Prag 3. 83—143. 1912. Sep. v. Vf.)

HÖHN.

U. Sborgi, *Über das anodische Verhalten des Urans*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 135; C. 1912. I. 1095.) Nachzutragen ist: Das Anodengefäß war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen eine mit dem Kathodenraum kommunizierende Röhre, ein Einleitungsrohr für CO_2 -freie Luft u. ein Glasrohr hindurchging, welches mit einem Aspirator durch CaCl_2 und KOH hindurch in Verbindung stand. Das Ur war unten an der ersten Röhre befestigt. Vf. stellt die Polarisation für wachsende Stromdichten fest. Er bedient sich einer $1/10$ -n. Elektrode als Hilfelektrode u. mißt durch Kompensation. Der regelmäßige Verlauf der Stromspannungskurven spricht auch gegen eine Passivierung des Ur. (Gazz. chim. ital. 42. II. 144—73. 31/8. Pisa. Univ.-Inst. f. allg. Chem.)

BYK.

Jean Danysz und William Duane, *Über die von den α - und β -Strahlen transportierten elektrischen Ladungen*. (Vgl. S. 485.) Die Vff. bestimmten die von den α - und β -Strahlen eines CURIE Radiumemanation im Zustande des Gleichgewichtes mit Ra A, B und C transportierten elektrischen Ladungen. Für die α -Strahlen ergab sich diese Ladung zu $90,8$ E.S.E. pro Sekunde. Mit Hilfe dieses Wertes berechnet sich das Vol. eines CURIE Emanation zu $0,595$ cmm (15°). Das pro Jahr aus 1 g Radium (im Gleichgewicht mit Emanation, Ra A, B und C) entwickelte Heliumvolumen beträgt unter Zugrundelegung des obigen Ladungswertes 157 cmm. Der mittlere Wert für das Verhältnis der Ladung der β -Strahlen u. derjenigen der α -Strahlen ist $0,63$; d. h. auf 3 α -Teilchen werden 3 oder 4 β -Teilchen emittiert, vorausgesetzt, daß die Ladung eines β -Teilchens halb so groß wie die eines α -Teilchens ist. Im Laufe der Unters. wurde festgestellt, daß die β -Strahlen langsame Sekundärstrahlen (δ -Strahlen) in nennenswerter Menge nicht produzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 500—3. [2/9.*].)

BUGGE.

J. C. McLennan, *Über die Diffusion der Aktiniumemanation und über den von ihr erzeugten aktiven Beschlag*. Der Vf. zeigt, daß die Ergebnisse der Unters. von KENNEDY (vgl. Philos. Magazine [6] 18. 744; C. 1909. II. 2127) zu dem Schluß führen, daß q (die Menge der Emanation, die das Salz pro gem verläßt) und α (Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentration der Emanation und Konzentration der von ihr erzeugten positiv geladenen Teilchen des aktiven Beschlages) wahrscheinlich eine Funktion des Druckes sind. (Philos. Magazine [6] 24. 370—79. Sept. [1/5.] Toronto. Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

Peter Erochin, *Dispersion und Absorption von Quecksilber und Zinn für das sichtbare und ultraviolette Spektrum*. Die Arbeit schließt sich unmittelbar an die Verss. von MINOR, MEIER und FRÉDERICKSZ an (Ann. der Physik [4] 34. 780;

C. 1911. I. 1626). Die Resultate entziehen sich der Wiedergabe im Referat. (Ann. der Physik [4] 39. 213—24. 5/9. [10/6.] Göttingen. Physik. Inst.) SACKUR.

N. Parravano und P. de Cesaris, *Die Cuprosulfantimonite*. (Gazz. chim. ital. 42. II. 189—93. — C. 1912. II. 1098.) BYK.

V. E. Pound, *Über die von den α -Strahlen des Poloniums erregten sekundären Strahlen*. (Vgl. S. 230.) Die von den α -Strahlen des Poloniums in Kohle erzeugte Sekundärstrahlung nimmt an Intensität zu, wenn die Temp. der Kohle von Zimmertemp. auf die Temp. der fl. Luft erniedrigt wird. Diese Zunahme der Sekundärstrahlung ist auf eine Zunahme der an der Oberfläche der Kohle okkludierten Gasmenge zurückzuführen. Da die in Substanzen, wie Kohle etc., okkludierten Gase in naher Beziehung zu den von α -Strahlen in diesen Stoffen erregten Sekundärstrahlen stehen, so bietet die Unters. der letzteren ein neues Mittel zum Studium der Okklusionserscheinungen. Der Vf. beschreibt Verss., aus denen hervorgeht, daß die von gewissen Metallen oberflächlich okkludierte Gasmenge, wenn die Metalle sich im Vakuum befinden, bei der Temp. der fl. Luft kleiner ist als bei gewöhnlicher Zimmertemp. (Philos. Magazine [6] 24. 401—14. Sept.) BUGGE.

Organische Chemie.

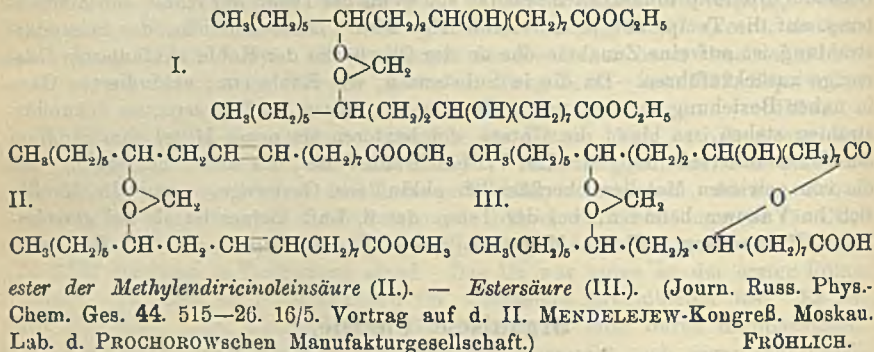
E. Moles, *Äthylendibromid als kryoskopisches Lösungsmittel*. Es hat sich gezeigt, daß Äthylendibromid ebenso hygroskop. ist wie Nitrobenzol. Reines, ganz trockenes Äthylendibromid schm. bei 9,975°. Als kryoskop. Konstante für ein solches Präparat wurde im Mittel 12,5 (ber. 12,35) gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 531—36. 24/9. [April] Madrid. Phys.-chem. Abt. des Lab. de Investigaciones Cient.) LEIMBACH.

Frank Baker, *Die Viscosität von Äther-Alkoholgemischen*. Die Viscosität der Gemische von Methyl- oder Äthylalkohol mit Äthyläther, Anisol oder Phenetol und n. Propylalkohol mit Ä. zeigt fast stets eine erhebliche Abweichung von den aus den Viscositäten der Komponenten berechneten Werten, aber niemals ein Maximum. Anscheinend werden also die assoziierten Alkohole beim Vermischen mit den Äthern dissoziiert. Dann müßte aber zur Erklärung der Löslichkeit von Nitrocellulose in A.-Ä.-Gemischen angenommen werden, daß dissoziierter A. das Lösungsmittel sei; dem widerspricht aber, daß andere Verdünnungsmittel A. keineswegs zu einem Lösungsmittel für Nitrocellulose machen. Viel wahrscheinlicher ist die Existenz eines Alkoholätherkomplexes, von dem die lösende Wrkg. ausgeht; kommt dieser in dem Gleichgewicht mit Ä., unassoziertem und assoziiertem A. nur in geringer Menge vor, so kann trotz seiner vielleicht großen Viscosität die Viscosität des Gemisches verhältnismäßig klein sein. Daß z. B. die Viscositätskonzentrationskurve der Phenetol-A.-Gemische ein Minimum hat, die der Phenetol-Methylalkoholgemische aber nicht, hat keine innere Bedeutung, sondern erklärt sich einfach daraus, daß Phenetol und A. fast dieselbe Viscosität haben; irgendwelche Schlüsse können also aus verschiedenen gestalteten Kurven nicht gezogen werden (vgl. FAUST, Ztschr. f. physik. Ch. 79. 97; C. 1912. I. 1419.) Hieraus folgt auch die allein empirische Bedeutung der LEESSchen Formel. Die Zahlen sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1409—16. Juli. Ardeer.) FRANZ.

A. Gorski, *Zur Erklärungsweise der Grignardschen Reaktion*. Vf. polemisiert gegen die Auffassung STADNIKOWS über den GRIGNARDSchen Reaktionsmechanis-

mus (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1244; C. 1912. I. 1613). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 581—83. 16/5. [4/3.] Moskau. Lab. d. höheren Frauenkurse.)
FRÖHLICH.

M. Tschilikin, *Die Chemie der Alizarinöle; neue Derivate der Ricinoleinsäure*. Außer zusammenfassender Betrachtungen über die Anwendung von Ölen bei der Alizarinfärberei enthält der Vortrag noch vorläufige Mitteilungen über Kondensationsprodukte der Ricinoleinsäure mit Formaldehyd, denen Vf. folgende Struktur zuschreibt. *Äthylester der Methylenoxystearinsäure*, $C_{41}H_{80}O_8$ (I.). — *Methyl-*



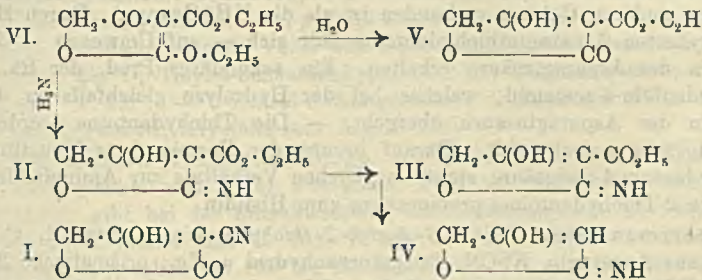
Richard Anschütz und Oskar Motschmann, *Über die hydrolytische Spaltung acetylierter Oxyssäuren*. (Zweite Abhandlung.) (Forts. von J. RATH, LIEBIGS ANN. 358. 98; C. 1908. I. 717.) Zur Vervollständigung des früheren Beobachtungsmaterials haben die Vf. einige Gruppen acetylierter, isomerer Oxyssäuren auf die Geschwindigkeit ihrer Hydrolyse geprüft. Da bei gleicher Konzentration u. Temp. die Spaltung zunächst von der Menge des katalytisch wirkenden Wasserstoffions, diese aber wieder von der Konstitution der dissoziierten S. abhängt, so war zu vermuten, daß sich unter obigen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstanten in ähnlicher Weise mit der Konstitution ändern würden, wie die Affinitätskonstanten. Der Bau der acetylierten S. wird aber andererseits dem beschleunigenden Einflusse des Katalysators auf den Zerfall mehr oder weniger Widerstand entgegenzusetzen u. die Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen.

Die vorliegende Arbeit ergab folgende Resultate. In homologen Reihen acetylierter α -Oxyssäuren nimmt die Schnelligkeit des Zerfalls bei den höheren Homologen ab. Normale Acetyl- α -oxycarbonsäuren werden schneller gespalten als die zugehörigen isomeren Acetyl- α -oxyisosauren. Acetylierte β -Oxycarbonsäuren zerfallen langsamer, als die mit ihnen isomeren acetylierten α -Oxycarbonsäuren. Diese Gesetzmäßigkeiten finden sich auch bei den aromatischen Acetoxycarbonsäuren, bei denen Acetoxy und Carboxyl am Kern stehen. Die Acetylkresotinsäuren werden langsamer gespalten als die Acetylsalicylsäure. Von den drei Acetylkresotinsäuren zerfallen die m- und die p-S. schneller als die o-Säure. Bei der Acetylsalicylsäure findet der Zerfall rascher statt, als bei der Acetyl-m- und der Acetyl-p-oxycarbonsäure.

Experimenteller Teil. Neu beschrieben werden folgende SS.: *Acetyl- α -oxybuttersäure*, $C_8H_{10}O_4$. Mit Acetylchlorid unter Kühlung. Kp. 89° (Kathodenlichtvakuum). Krystalle aus CS_2 , F. 43° . — *Acetyl- β -oxybuttersäure*, $C_8H_{10}O_4$. Durch Kochen mit Acetylchlorid. Wasserbelle Fl., Kp._{0.5} $93-94^\circ$. Zerfällt beim Destillieren unter 12 mm Druck in Essigsäure und Crotonsäure. — *Acetyl- α -oxyisobuttersäure*, $C_8H_{10}O_4$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus CS_2 ,

F. 61°. — *Acetyl-β-phenylmilchsäure*, $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot COOH$. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid. Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 72°. Im absol. Vakuum unzers. destillierbar. Außer den ebengenannten wurden noch folgende SS. auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit untersucht: *Acetylphenylhydracrylsäure*, *Acetyl-m-oxybenzoesäure*, *Acetyl-p-oxybenzoesäure*, *Acetyl-o-kresotinsäure*, *Acetyl-m-kresotinsäure* und *Acetyl-p-kresotinsäure*. Schließlich wurden noch folgende Dissoziationskonstanten neu bestimmt, bezw. berechnet: *Phenylmilchsäure*, $K = 0,0193$, *Phenylhydracrylsäure*, $K = 0,00408$, *α-Oxybuttersäure*, $K = 0,0075$, *β-Oxybuttersäure*, $K = 0,0051$. (LIEBIGS Ann. 392. 100—26. 17/9. [13/7.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

B. Anschütz, Über Iminotetronsäure. Bei der Umsetzung des Acetylglykylchlorids mit Na-Cyanessigester wird der *Acetylglykylcyanessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten. Beim Kochen mit K-Äthylat gibt dieser Ester die *Cyanyltetronsäure* (I.), beim Kochen mit HCl aber den *Iminotetron-α-carbonsäureäthylester* (II.), der auch beim Kochen des Acetylglykylcyanessigesters mit Äthyl- oder Methylalkohol entsteht. Der Iminotetroncarbonsäureester geht bei der Verseifung in *Iminotetroncarbonsäure* (III.) über, die sich zum Teil weiter in *Iminotetronsäure* (IV.) und CO_2 spaltet. Der Iminotetroncarbonsäureester ist identisch mit der von Benary (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1763; C. 1911. II. 601) als „*γ-Allenoxyl-α,α'-dicarbonsäureesteramid*“ beschriebenen Verb.; dementsprechend sind die von dem genannten Autor bei Einw. von alkoh. KOH auf das „*Esteramid*“ erhaltenen SS., die *Tetram-α-carbonsäure* u. die *Tetramsäure*, als Iminotetroncarbonsäure und Iminotetronsäure aufzufassen. Für den BENARYSchen „*γ-Allenoxyl-α,α'-dicarbonsäureäthylester*“, der aus Chloracetylchlorid und Na-Malonsäureäthylester neben dem Tetron-α-carbonsäureester (V.) erhalten wird und als Ausgangsmaterial für die Darst. des „*Esteramids*“ dient, kann z. Z. keine definitive Formel gegeben werden. Vielleicht liegt in ihm der Isotetroncarbonsäureäthylester (VI.) vor. Mit dieser Auffassung läßt sich die BENARYSche Reaktionsfolge in folgender Weise erklären:



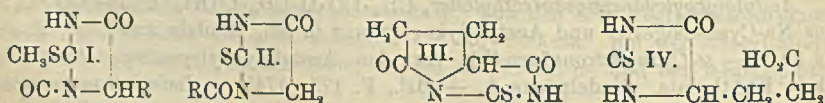
Acetylglykylcyanessigsäureäthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Na-Cyanessigester und Acetylglykylchlorid in Bzl., Nadeln aus PAe., F. 49,5 bis 50,5°. — *α-Cyanyltetronsäure* (I.). Aus dem Acetylglykylcyanessigester mittels alkoh. K-Äthylats. Nadeln aus Ä. + Bzl., F. 173—174°. — *Iminotetron-α-carbonsäureäthylester* (II.). Beim Kochen des Acetylglykylcyanessigesters mit A. oder aus dem iminotetroncarbonsäuren Ag und C_2H_5J . Blättchen aus A., F. 243,5°. Gibt sowohl ein durch Kohlensäure zerlegbares Na-Salz, als mit HCl ein Hydrochlorid. Beim Kochen mit alkoh. K-Äthylat entsteht das K-Salz der Cyanyltetronsäure. Die Iminotetroncarbonsäure gibt mit verd. H_2SO_4 die *Tetroncarbonsäure* und die *Tetronsäure*. — In dem von BÖCKER und ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 368. 70; C. 1909. II. 1443) beschriebenen *γ-Phenyl-α-carboxäthyl-β-oxobutylolactam* liegt der

Iminophenyltetron- α -carbonsäureester vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2374—78. 28/9. [15/7.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Ernst Schmidt und A. Seeberg, *Über das Neurinbromid*. Zur Darst. größerer Mengen von Neurinbromid erhitzt man eine wss. Lsg. von *Bromäthyltrimethylammoniumbromid* mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3 Stdn. auf dem Wasserbade, filtriert, fällt aus dem Filtrat das Ba durch verd. H_2SO_4 aus, entfernt das BaSO_4 , engt die filtrierte Fl. bei mäßiger Wärme auf ein kleines Volumen ein und läßt den Rückstand im Kalkexsiccator krystallisieren. (Apoth.-Ztg. 27. 682—83. 4/9. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und Herbert H. Guest, *Über Hydanthoie*. *Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Asparagin*. (14. Mitteilung; 13. Mitteilung vergleiche JOHNSON, O'BRIEN, S. 1206.) Es werden jetzt am N nicht substituierte Thiohydanthoie untersucht. Sie wurden dargestellt durch Einw. von Kaliumthiocyanat auf α -Aminosäuren in Ggw. von Essigsäureanhydrid. Hierbei entstehen mit einbasischen Monoaminosäuren 3-Acetylthiohydanthoie (I). α -Acylierte Aminosäuren ergeben bei der gleichen Rk. die entsprechenden 3-Acylthiohydanthoie (II). Diese Acylverb. bilden bei der Hydrolyse mit HCl in quantitativer Ausbeute die nicht substituierten Thiohydanthoie. — Bei Glutaminsäure versagte die Thiohydanthoibildung; die S. wurde desamidiert. Dagegen vereinigt sich Pyrrolidincarbonsäure glatt mit KSCN nach der zweiten Methode, und die normale Hydrolyse des bicyclischen Reaktionsprod. (III) mit SS. läßt dann die 2-Thiohydanthoipropionsäure (IV) entstehen, eine S., welche von Interesse ist wegen ihrer Beziehung zum Ergothionein. — Auch Asparaginsäure reagiert mit KSCN in Ggw. von Essigsäureanhydrid abnorm wie Glutaminsäure. Das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen verhindert also anscheinend die B. von Thiohydanthoien. Ist aber der Einfluß des zweiten Carboxyls aufgehoben, z. B. im Asparagin, so erfolgt die B. eines Thiohydanthoins. (Das ist ein neuer Beweis dafür, daß im Asparagin die CONH_2 -Gruppe mit einem anderen C-Atom verbunden ist als die NH_2 -Gruppe.) Durch Hydrolyse des acetylierten Asparaginthiohydanthoins läßt sich — auf Umwegen — das Thiohydanthoin der Asparaginsäure erhalten. Ein sekundäres Prod. der Rk. ist das 2-Thiohydanthoin-4-acetamid, welches bei der Hydrolyse gleichfalls in das Thiohydanthoin der Asparaginsäure übergeht. — Die Thiohydanthoie werden durch Chloressigsäure entschweifelt. Darauf beruht der Beweis ihrer Konstitution. — 2-Thiohydanthoin-4-essigsäure steht im gleichen Verhältnis zur Aminoimidazolessigsäure wie 2-Thiohydanthoin-4-propionsäure zum Histidin.

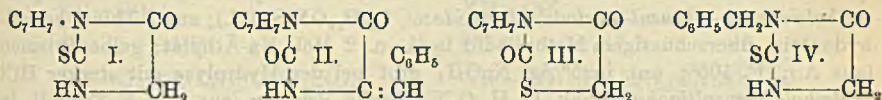
Experimenteller Teil. 3-Acetyl-2-thiohydanthoin-4-acetamid, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ (vgl. I.); aus Asparagin, KSCN, Essigsäureanhydrid u. Eg.; prismatische Krystalle, F. 222—223° unter Aufschäumen; ll. in h. W. u. in A. — Im Essigsäureanhydrid-



filtrat findet sich 2-Thiohydanthoin-4-acetamid, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ (vgl. II.); Krystalle (aus h. W.); F. 246° unter Aufschäumen. — 2-Thiohydanthoinessigsäure, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2$ (vgl. II.); hexagonale Tafeln (aus h. W.); F. 222° unter Zers.; gibt, mit wss. Chloressigsäurelsg. erhitzt, Hydanthoin-4-essigsäure, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ (vgl. V.); Krystallblöcke (aus h. A. oder W.); F. 214—215°; der Zersetzungspunkt hängt von der

Art des Erhitzens ab. (Amer. Chem. Journ. 48. 103—11. August. [27/5.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Treat B. Johnson, George M. Pfau und Willard W. Hodge, *Über Hydantoin. Über die Entschwefelung von 2-Thiohydantoinen.* (15. Mitteilung; 14. vgl. vorstehendes Ref.) Wie 2-Thio-6-oxypyrimidine (WHEELER, LITTLE, Amer. Chem. Journ. 40. 547; C. 1909. I. 447) können auch 2-Thiohydantoin durch Digestion mit Chloressigsäure in wss. Lsg. glatt entschweifelt werden (vgl. auch JOHNSON, GUEST, Amer. Chem. Journ. 47. 242; 48. 103; C. 1912. I. 1909 u. vorsteh. Ref.). Die Wrkg. der Chloressigsäure ist also bei N-subst. 2-Thiohydantoinen eine andere als bei den acyclischen Thioharnstoffen. Bei di- u. trisubstituierten Thioharnstoffen (Phenyltolylthioharnstoff, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, und p-Tolylpiperidylthioharnstoff, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$), erfolgt aber in keinem Fall Umwandlung in den entsprechenden Harnstoff. Beide Verb. werden jedoch in die gleiche Verb. übergeführt, in *N-Tolyl- α , μ -diketotetrahydrothiazol* (III). Die B. aus der Tolylpiperidylverb. beweist, daß bei der Umwandlung der Pseudothiohydantoinensäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\cdot\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, in das Thiazol (III.) durch Hydrolyse das Pseudothiohydantoin nicht ein notwendiges Zwischenprod. der Rk. ist. Die Pseudothiohydantoinensäure wird wahrscheinlich direkt in die Carbaminothioglykolsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, umgewandelt, welche dann durch Kondensation das Thiazol (III.) ergibt.

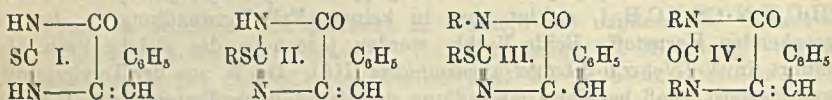


Experimenteller Teil. 1. Von George Morton Pfau. *1-p-Tolyl-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (I.); aus Glykokoll, p-Tolylsenfö und KOH in wss.-alkoh. Lsg.; gelbe Krystalle (aus A.); F. 228° unter Rotfärbung; gibt mit wss. Chloressigsäure *1-p-Tolythydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; prismatische Krystalle (aus 95%ig. A.); schm. bei 206° zu einem roten Öl. — *1-p-Tolyl-4-benzal-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$; aus 1-p-Tolythiohydantoin, Benzaldehyd, Na-Acetat und Eg.; Platten (aus A.); schm. bei 188° zu einem roten Öl. — *1-p-Tolyl-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.); entsteht wie die vorhergehende Verb. aus 1-p-Tolythydantoin oder auch durch Entschwefelung des 1-p-Tolyl-4-benzalthiohydantoin mit Chloressigsäure; Platten (aus 95%ig. A.); F. 259°. — *1-Benzyl-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (IV.); aus Benzylsenfö und Glykokoll; Krystalle (aus A.); F. 128°.

2. Von Willard Wellington Hodge. *1-o-Tolyl-2-thiohydantoin* (I.); aus o-Tolylsenfö mit Glykokoll und 2 Mol. wss.-alkoh. KOH bei 100°; gelbe Platten (aus A.); F. 149—150°; gibt bei der Entschwefelung mit Chloressigsäure *1-o-Tolythydantoin*; prismatische Krystalle (aus h. W.); F. 148°. — *1-o-Tolyl-4-benzalthiohydantoin*; Prismen (aus A.); schm. bei 165° zu einem hellroten Öl; gibt bei der Digestion mit Chloressigsäure *1-o-Tolyl-4-benzalhydantoin* (II.), welches auch bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Tolythydantoin entsteht; Prismen (aus A.); F. 193—194°. — 1-Phenylthiohydantoin geht bei der Entschwefelung mit Chloressigsäure in *1-Phenylhydantoin*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (F. 154—155°) über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1041—48. August. [3/6.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet, *Über Hydantoin. Alkylierung von 2-Thio-4-benzalhydantoin.* (16. Mitteilung; 15. vgl. vorstehendes Referat.) Die Aldehydkondensationsprodd. von Hydantoin und 2-Thiohydantoin sind strukturähnlich den 2,6-Dioxy- und 2-Thio-6-oxypyrimidinen (Uracil und Thiouracil); beide Typen von Verb. enthalten die gleiche C-N-Kette in etwas verschiedener An-

ordnung: $\text{—}\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{—}$ (Pyrimidin) u. $\text{—}\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{—}$ (Hydantoin). Es war deshalb zu erwarten, daß bei der Alkylierung diese Verbindungsgruppen sich analog verhalten. In der Tat reagieren Benzalhydantoin mit Alkylhalogeniden ähnlich den Pyrimidinen, während die Alkylierung von Benzalthiohydantoin (I.) weniger kompliziert verläuft als die Alkylierung von Thiopyrimidinen und glatt zu den entsprechenden Mercaptodihydroimidazolen (II.) führt. Diese Alkylverb. sind dank der Ggw. der Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$ in Alkali l. und können weiterer Alkylierung unterworfen werden, wobei die H-Atome am N substituiert werden. Sie unterscheiden sich aber von den Mercaptopyrimidinen durch ihr Verhalten und bilden nur 1-Alkylderivate. — Die dargestellten Verb. sind im experimentellen Teil angeführt.



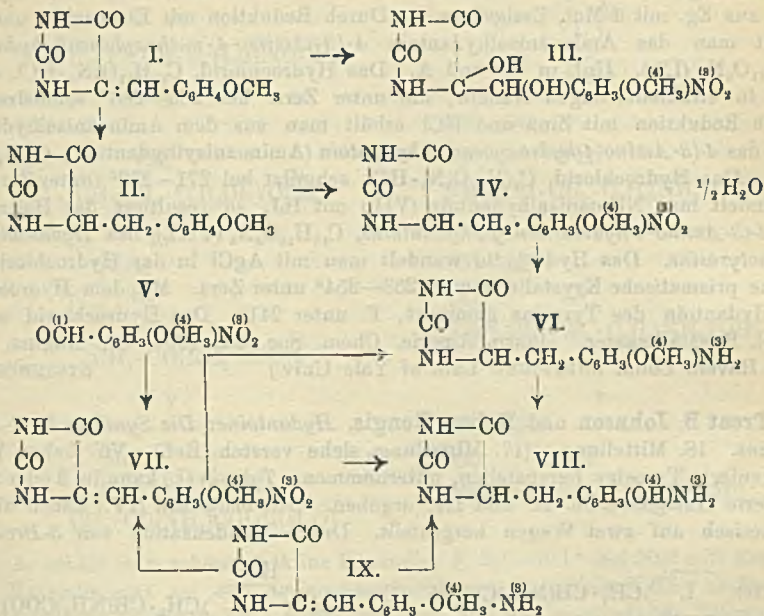
Experimenteller Teil. 2-Methylmercapto-4-benzal-3-ketodihydroimidazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); aus 2-Thio-4-benzalhydantoin, alkoh. KOH und CH_3J auf dem Wasserbad; cromfarbige Nadeln (aus verd. A.); F. 202°; spaltet sich bei der Hydrolyse mit konz. HCl in Methylmercaptan und 4-Benzalhydantoin. — 1-Methyl-2-methylmercapto-4-benzal-5-ketodihydroimidazol, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ (III.); aus 2-Thio-4-benzalhydantoin, überschüssigem Methyljodid in A. u. 2 Mol. Na-Äthylat; gelbe Prismen (aus A.); F. 105°; unl. in 5%ig. NaOH; gibt bei der Hydrolyse mit starker HCl 1-Methyl-4-benzalthiohydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; flache Prismen (aus A.); F. 221°; ll. in h. W.; l. in 5%ig. NaOH. — 2-Äthylmercapto-4-benzal-5-ketodihydroimidazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); aus 2-Thio-4-benzalhydantoin und Äthyljodid; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 165—166°; geht mit CH_3J in 1-Methyl-2-äthylmercapto-4-benzal-5-ketodihydroimidazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$ (II.), über; gelbe, prismatische Krystalle (aus verd. A.); F. 94—95°. — 1-Äthyl-2-äthylmercapto-4-benzal-5-ketodihydroimidazol; aus 2-Thio-4-benzalhydantoin und Äthylbromid; Öl; gibt bei der Hydrolyse mit HCl 1-Äthyl-4-benzalhydantoin, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$; aus 4-Benzalhydantoin, Äthylbromid und Alkali; Prismen (aus A.); F. 160°; l. in verd. Alkali; geht mit Na-Äthylat und CH_3J über in 1-Äthyl-3-methyl-4-benzalhydantoin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.); gelbe Krystalle; F. 94°. — 1,3-Diäthyl-4-benzalhydantoin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.); aus 1-Äthyl-4-benzalhydantoin mit Äthylbromid) F. 91—92°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1048—54. August. [6/6.] Sheffield Lab. Yale Univ.)

BLOCH.

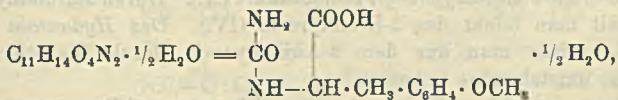
Treat B. Johnson und Robert Bengis, *Hydantoin*: *Synthese des 3-Aminotyrosins*. (17. Mitteilung.) JOHNSON und BRAUTLECHT (S. 1205 und 16. Mitteilung siehe vorsteh. Referat) erhielten bei der Einw. von HNO_3 auf das *Hydantoin des Phenylalanins* 4-p-Nitrobenzylhydantoin. In der vorliegenden Arbeit befassen sich die Vff. mit der Einw. von HNO_3 auf *Anisylhydantoin* (II.) u. *Anisalhydantoin* (I.) (s. umstehendes Schema).

4-Anisylhydantoin (II.) durch Reduktion aus Anisalhydantoin (I.) erhalten, ergibt bei der Einw. von HNO_3 4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)-hydantoin (IV.), welches bei der Reduktion in die entsprechende *Aminoverb.* (VI.) übergeht. Die Konstitution wird dadurch bewiesen, daß dasselbe Aminohydantoin (VI.) durch Reduktion des 4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)-hydantoin (VII.) erhalten wird. Letztere Verb. (VII.) resultiert aus 3-Nitroanisaldehyd (V.) und Hydantoin. Wahrscheinlich ist das *Nitrotyrosin* von STRECKER (LIEBIGS Ann. 73. 70) ebenfalls ein 3-Nitroderivat. Aus 3-Nitroanisaldehyd (VII.) erhält man bei geeigneter Reduktion das 3-Aminoanisal-

hydantoin (IX.), welches durch vollständige Reduktion in das 3-Aminohydantoin (VIII.) übergeht. Durch Oxydation erhält man aus *Anisalhydantoin* (I.) ein Glykol (II.). Das Hydantoin des Aminotyrosins (VIII.) ist für synthetische Zwecke von größerer Bedeutung, als das Aminotyrosin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.



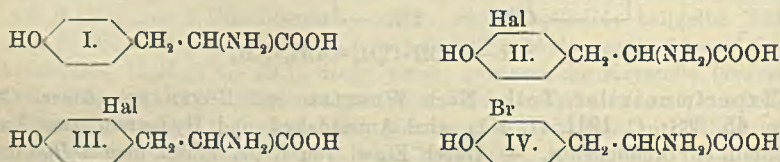
Experimenteller Teil. Nach WHEELER und HOFFMANN (Amer. Chem. Journ. 45. 368; C. 1911. II. 451) wird Anisaldehyd und Hydantoin zum Anisalhydantoin (I.) kondensiert. — Durch Einw. von HNO_3 erhält man *4-Hydroxy-4-(α -hydroxynitroanisyl)-hydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ (III.). Die Rk. läßt man unter 0° vor sich gehen. Durch Umkrystallisieren aus W. erhält man die Verb. in gelben Nadeln, F. unter Zers. $206-207^\circ$. — Die Reduktion des Anisalhydantoin mit Natriumamalgam in wss. alkal. Lsg. wird bei $70-80^\circ$ ausgeführt. Nach 24 Stdn. ist die Rk. beendet. Aus der angesäuerten Lsg. scheidet sich das *Anisylhydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (II.), F. $175-176^\circ$ (aus W.), aus. Als Nebenprod. entsteht *Anisylhydantoinssäure*:



F. 156° unter Zers. (aus W.). — *4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)-hydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (IV.). Aus Anisylhydantoin durch Einw. von HNO_3 unter 14° . Aus W. dünne Nadeln in Form von Strahlenbüscheln oder in zigarrenförmigen Krystallen vom F. $186-188^\circ$. — Durch Reduktion mit Eisensulfat und NH_3 erhält man *4-(3-Amino-4-methoxybenzyl)-hydantoin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (VI.). 9 g des Nitrohydantoin werden in 400 ccm verd. Ammoniak suspendiert u. 85 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$, in W. gelöst, hinzugegeben. Nach 40-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Rk. vollständig. Das Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, resultiert in Form farbloser, in W. sil. Nadeln vom F. $271-272^\circ$ (unter Zers.). Durch Versetzen mit der berechneten Menge NaOH erhält man die bei $175-177^\circ$ schmelzende freie Base (aus A. umkrystallisiert).

Nitroanisaldehyd (V.). Die Verb. wird nach EINHORN u. GRABFIELD (LIEBIGS Ann. 243. 370) durch Nitrieren von Anisaldehyd bei -10 bis -7° hergestellt. Aus A. F. 83° . Durch Kondensation mit Hydantoin erhält man das Nitroanisalhydantoin *4-(3-Nitro-4-methoxybenzal)-hydantoin*, $C_{11}H_9O_5N_3$ (VII.). Unl. in h. W. und h. A. Aus Eg. flache Prismen vom F. $276-277^\circ$ (unter Zers.). Die Verb. krystallisiert aus Eg. mit 1 Mol. Essigsäure. — Durch Reduktion mit Eisensulfat und NH_3 erhält man das Aminoanisalhydantoin *4-(3-Amino-4-methoxybenzal)-hydantoin*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (IX.). Unl. in W. und A. Das Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$, erhält man in strahlenförmigen Nadeln, die unter Zers. bei $285-286^\circ$ schmelzen. — Durch Reduktion mit Zinn und HCl erhält man aus dem Aminoanisalhydantoin (IX.) das *4-(3-Amino-4-hydroxybenzal)-hydantoin* (Aminoanisylhydantoin), $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (VI.). Das Hydrochlorid, $C_{11}H_{13}O_3N_3 \cdot HCl$, schmilzt bei $271-272^\circ$ (unter Zers.). — Behandelt man Nitroanisalhydantoin (VII.) mit HJ , so resultiert das Hydrojodid des *4-(3-Amino-4-hydroxybenzal)-hydantoin*s, $C_{10}H_{11}O_3N_3$ (VIII.), des *Hydantoin*s des *Aminotyrosins*. Das Hydrojodid wandelt man mit $AgCl$ in das Hydrochlorid um. Kleine prismatische Krystalle vom F. $253-254^\circ$ unter Zers. Mit dem Hydrochlorid des Hydantoin des Tyrosins gemischt, F. unter 241° . Das Hydrochlorid enthält 1 Mol. Krystallwasser. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1054-61. August. [6/6.] New Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und Robert Bengis, *Hydantoin*: Die Synthese des *3-Bromtyrosins*. 18. Mitteilung. (17. Mitteilung siehe vorsteh. Ref.) Vf. haben Vers., halogenierte Tyrosine herzustellen, unternommen. *Tyrosin* (I.) kann in 2 oder 3 substituierte Halogenverbb. II. und III. ergeben. *3-Bromtyrosin* (IV.) haben die Vf. synthetisch auf zwei Wegen hergestellt. Durch Kondensation von *3-Bromanis-*

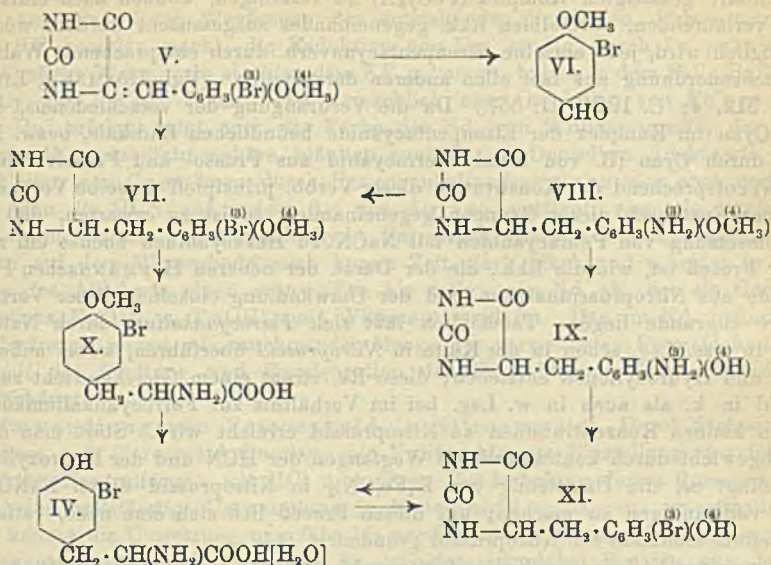


aldehyd (VI.) (CAHOURS, LIEBIGS Ann. 56. 308) mit *Hydantoin* entsteht *4-(3-Brom-4-methoxybenzal)-hydantoin* (V.), woraus man durch Reduktion *4-(3-Brom-4-methoxybenzal)-hydantoin* (VII.) erhält. Die gleiche Verb. resultiert aus *4-(3-Amino-4-methoxybenzal)-hydantoin* (VIII.) (siehe vorst. Referat). Durch Erhitzen des Bromhydantoin (VII.) mit $Ba(OH)_2$ resultiert unter Aufspaltung des Hydantoinringes α -Amino- β -3-brom-4-methoxyphenyl-propionsäure (X.). Durch Entmethylieren in der Wärme erhält man leicht das *3-Bromtyrosin* (IV.). Das *Hydantoin* des *3-Bromtyrosins* (XI.) erhält man aus dem *3-Aminotyrosin* durch Diazotieren und Zers. mit $CuBr_2$ (s. umstehendes Schema).

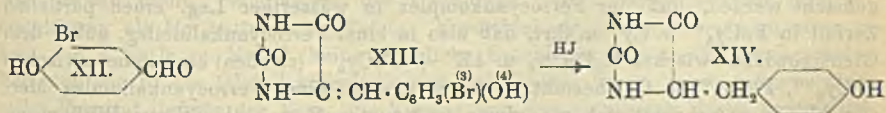
Vf. haben versucht, auf einem zweiten Wege zum *3-Bromtyrosin* (IV.) zu gelangen, und zwar vom *3-Brom-4-hydroxybenzaldehyd* (XII.). Die Ausbeute an dem Kondensationsprod. mit *Hydantoin* dem *4-(3-Brom-4-hydroxybenzal)-hydantoin* (XIII.) ist sehr gering. Bei der Einw. von HJ tritt Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung des Br ein unter B. des *Hydantoin*s des *Tyrosins* (XIV.). JOHNSON und HOFFMANN (Amer. Chem. Journ. 47. 20; C. 1912. I. 730) haben bei der Einw. von HJ auf *4-(3,5-Dibrom-4-hydroxybenzal)-hydantoin* eine Reduktion ohne Bromabspaltung unter B. von *4-(3,5-Dibrom-4-hydroxybenzal)-hydantoin* erhalten.

Experimenteller Teil. *Bromanisaldehyd* (VI.) erhält man durch Bromieren von Anisaldehyd, F. $52-53^\circ$. Hellgelbe Prismen. Durch Kondensation mit *Hydantoin* erhält man das *Bromanisalhydantoin 4-(3-Brom-4-methoxybenzal)-hydantoin*

toin, $C_{11}H_9O_3N_2Br$ (V.). Unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in Eg., swl. in A. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 267—268°. — Durch Reduktion mit Zinn und HCl erhält man Bromanisylhydantoin 4-(3-Brom-4-methoxybenzyl)-hydantoin, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ (VII.).



Aus A. erhält man schöne, trikline Krystalle, F. 210—211° (bei 200° tritt Erweichen der Krystalle ein). — 4-(3-Amino-4-methoxybenzyl)-hydantoin (VIII.) in Form des Hydrochlorids (s. vorst. Ref.) wird diazotiert und das resultierende Diazoniumsalz nach SANDMEYER zerlegt. Es wird das 4-(3-Brom-4-methoxybenzyl)-hydantoin (VII.) (s. oben) erhalten. Beim Erhitzen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ resultiert die α -Amino- β -(3-brom-4-methoxyphenyl)-propionsäure, $C_{10}H_9O_3NBr$ (X.). Aus W. rechtwinklige Krystalle vom F. 235—236° unter Zers. Die MILLONsche Rk. wird nicht erhalten. — 3-Bromtyrosin, $C_9H_9O_3NBr$ (IV.), wird in Form des Hydrobromids durch Kochen der vorstehenden Verb. mit HBr erhalten. F. des Hydrobromids 190—191° (unter Zers.). Das freie 3-Bromtyrosin resultiert in Form von Tetraedern mit dem F. 247—248° (unter Zers.). Aus W. kristallisiert die Verb. mit 1 Mol. W. Die Bromverb. besitzt einen starken süßen Geschmack.

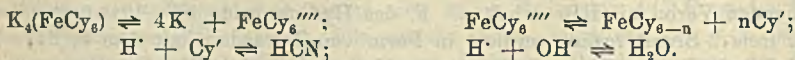


4-(3-Brom-4-hydroxybenzyl)-hydantoin, $C_{10}H_9O_3N_2Br$ (XIII.). Aus Hydantoin u. Bromhydroxybenzaldehyd. Aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 295° unter Zers. Die Verb. gibt eine starke MILLONsche Rk. — Durch Einw. von HJ wird Br abgespalten unter gleichzeitiger Reduktion zum Hydantoin des Tyrosins, $C_{10}H_{11}O_3N_2$ (XIV.) (siehe vorst. Ref.). F. 256—257° (Prismen). — Das Hydantoin des 3-Aminotyrosins (IX.) gibt beim Diazotieren und Zers. des Diazoniumsalzes nach SANDMEYER das Hydantoin des 3-Bromtyrosins, $C_{10}H_9O_3N_2Br$ (XI.). Kleine Prismen aus h. A. F. 284—285° unter Zers. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1061—66. August. [8/6.] New Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

STEINHORST.

Paul Schwarzkopf, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Eisencyanverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Bildung von Nitroprussid*. Alle die Moleküle und Radikale, die in diesem Zustande sind, sich mit dem ungesättigten FeCy_5 -Rest zu dem koordinativ gesättigten Komplex (FeCy_5X) zu vereinigen, können nach einfachen, glatt verlaufenden, reversiblen Rkk. gegeneinander ausgetauscht werden, wodurch es möglich wird, jede einzelne Eisenpentacyanverb. durch entsprechende Wahl der Versuchsanordnung aus fast allen anderen darzustellen. (Vgl. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 812. 4; C. 1900. II. 557.) Da die Verdrängung der verschiedenen, außer dem Cyan im Komplex der Eisenpentacyanide befindlichen Radikale, bezw. Moleküle durch Cyan (B. von Natriumferrocyanid aus Prusso- und Prussiverbb. mit NaCN) entsprechend der Konstitution dieser Verbb. prinzipiell derselbe Vorgang ist wie der Austausch dieser Gruppen gegeneinander, so ist zu erwarten, daß auch die Umsetzung von Pentacyaniden mit NaCN zu Hexacyaniden ebenso ein reversibler Prozeß ist, wie die Rkk., die der Darst. der neueren HOFMANN'schen Pentacyanide aus Nitroprussidnatrium und der Umwandlung einzelner dieser Verbb. in andere zugrunde liegen. Tatsächlich läßt sich *Ferrocyanalkalium* durch Natriumnitrit in wss. Lsg. schon in der Kälte in *Nitroprussid* überführen, wobei außerdem HCN und Hydroxylionen entstehen; diese Rk. strebt einem Gleichgewicht zu, das sowohl in k. als auch in w. Lsg. bei im Verhältnis zur Ferrocyanalkaliumkonzentration kleinen Konzentrationen an Nitroprussid erreicht wird. Stört man dieses Gleichgewicht durch kontinuierliches Wegfangen der HCN und der Hydroxylionen, so gelingt es, die Umsetzung von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in Nitroprussid durch NaNO_2 zu einer vollständigen zu machen; auf diesen Prozeß ließ sich eine neue, rationelle Darstellungsmethode für Nitroprussid gründen.

Aus einer h. Lsg. von Kaliumferrocyanid läßt sich nicht nur mit CO_2 u. SO_2 , sondern auch durch indifferente Gase, wie H oder Wasserdampf, HCN austreiben. Die Fl. nimmt dabei alkal. Rk. an, die allmählich intensiver wird, und schließlich kommt der Prozeß zum Stillstand; wird dann neutralisiert, so tritt von neuem Entw. von HCN und Freiwerden von Hydroxylionen ein. Nach längerer Zeit scheidet sich ein Nd. von Williamsonweiß, $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ab. Dieselben Erscheinungen wie beim Blasen mit Wasserdampf oder Wasserstoff treten ein, wenn eine Ferrocyanalkaliumlg. über freier Flamme gekocht wird. In einer Ferrocyanalkaliumlg. herrschen also folgende Ionengleichgewichte:



Gestützt auf verschiedene Verss. und Beobachtungen konnte die Annahme gemacht werden, daß der Ferrocyanalkaliumkomplex in wässriger Lsg. einen partiellen Zerfall in FeCy_6'''' u. Cy' erfährt, daß also in einer Ferrocyanalkaliumlg. außer dem Gleichgewicht zwischen $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $4\text{K}' + \text{FeCy}_6''''$ (s. oben) ein solches zwischen FeCy_6'''' , FeCy_6'''' u. Cy' besteht. — Setzt man zu einer Ferrocyanalkaliumlg. Mercurichlorid, so scheidet sich von einem bestimmten Betrag ab ein aus Williamsonweiß und etwas Kalomel, bezw. metallischem Hg bestehender Nd. ab. Daß die Hg -Ionen und nicht etwa durch Hydrolyse entstandenes HgO das wirksame Agens sind, geht daraus hervor, daß auch bei Zusatz von etwas S , wodurch die Hydrolyse völlig zurückgedrängt wird, das HgCl_2 in gleicher Weise mit Ferrocyanalkalium, bezw. Berlinerblau reagiert. Mercuriionen sind demnach in dem FeCy_6 -Komplex Cyan zu entziehen und dadurch diesen Komplex bis zu Eisen abzubauen (bewiesen durch B. einer das Fe zum Teil außerhalb des Komplexes enthaltenden Verb.), sowohl in h., als auch in k. Lsg.; dies ist nur durch die Annahme zu erklären, daß dieser Komplex in wss. Lsg. zu einem kleinen Betrag unter Abspaltung von Cyanionen zerfallen ist.

Das im Nd. neben dem Williamsonweiß befindliche Hg_2Cl_2 resultiert aus dem Vorgang: $\text{Hg}^{++} + \text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + \text{Fe}^{+++}$. — Ferrosulfatlg. gibt bei Zusatz von Mercurichlorid auch nach mehrstdg. Stehen keinen Nd.; setzt man aber etwas KF zu, so scheiden sich nach wenigen Minuten beträchtliche Mengen von Hg_2Cl_2 ab. Man kann also durch Wegfangen der entstehenden Ferriionen, indem man sie durch KF komplex macht, die Reduktion von Hg^{++} zu Hg^+ durch Fe^{++} erzwingen. Eine ähnliche Wrkg., wie sie hier dem KF zukommt, haben in dem Falle $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_4\text{FeCy}_6$ die FeCy_6^{++++} -Ionen. Daß tatsächlich eine Oxydation von Fe^{++} zu Fe^{+++} durch Hg^{++} erfolgt, zeigt auch die Farbe des Nd. von Williamsonweiß, der auch in einer Wasserstoffatmosphäre bläulich ausfällt. — Denselben Effekt wie beim Durchleiten von Gasströmen durch Ferrocyaniumlsgg. kann man auch erzielen, wenn man die HCN auf andere Art aus der Lsg. entfernt, resp. sie vernichtet, z. B. durch Zusatz von Formaldehyd. Formaldehydhaltige Ferrocyaniumlsgg. werden auf dem Wasserbade nach kurzer Zeit stark alkal. und scheiden je nach Menge des Aldehyds einen grauweißen bis rotbraunen Nd. ab, der ein Gemisch von etwas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Williamsonweiß ist. Das im Nd. befindliche Eisenhydroxyd nimmt mit zunehmender Menge des verwendeten Formaldehyds ab, was mit der Spaltung und Kondensation des Formaldehyds durch Alkali zusammenhängt.

Umwandlung von Ferrocyanid in Nitroprussid. Durch Stehen oder Erwärmen von Ferrocyaniumlsg. mit NaNO_2 bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, Neutralisieren mit HCl und öftere Wiederholung dieses Prozesses läßt sich keine vollständige Umwandlung in Nitroprussid realisieren; im günstigsten Falle konnte die Umsetzung ungefähr bis zur Hälfte des ursprünglich vorhandenen Ferrocyaniums verfolgt werden. Es scheidet sich dabei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, hauptsächlich infolge Zerstörung des als Zwischenprod. auftretenden, in wss. Lsg. bei höherer Temp. sehr unbeständigen Prussonitrits $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeCy}_5\text{NO}_2)$; auch das viel beständigere Nitroprussid zers. sich auf dem Wasserbade zum geringen Teil unter Entw. von HCN und Abscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. — Ein Zusatz von Mercurichlorid zu dem Gemisch von K_4FeCy_6 u. NaNO_2 bewirkt sowohl in konz. als auch in verd. Lsg. eine immense Beschleunigung des Reaktionsverlaufes. Einer völligen Umsetzung steht indes die B. von Williamsonweiß, bezw. Eisenhydroxyd durch teilweisen Abbau des Ferrocyanids im Wege. Letzteres ist auch der Fall, wenn man durch Zusatz von MgSO_4 u. HgO für eine kontinuierliche Vernichtung der freiwerdenden Hydroxyl- und Cyanionen sorgt, wenn sich auch dadurch selbst in k. Lsg. eine weitgehende Umsetzung in Nitroprussid erzwingen läßt. — Auch auf anderem Wege gelang eine vollständige Umwandlung von Alkaliferrocyanid in Nitroprussid nicht. Wegfangen der Cyanionen durch Zusatz anderer Schwermetallionen als Hg hatte wenig Erfolg. Formaldehyd gibt bei Zusatz zu einer k. Lsg. von K_4FeCy_6 u. NaNO_2 keine merkliche Beschleunigung der Rk., wahrscheinlich weil die B. des Glykolsäurenitrils erst bei höherer Temp. rasch erfolgt. Dasselbe Resultat lieferte der Vers., die Vernichtung der Cyanionen durch kontinuierliches Abtreiben der mit ihnen im Gleichgewichte stehenden HCN durch einen Gasstrom zu bewirken, oder durch Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von Calciumferrocyanid und NaNO_2 die abgespaltenen OH-Ionen ständig wegzufangen. Dagegen ist es durch Einw. von NaNO_2 auf Calciumferrocyanid, $[\text{Ca}_2\text{FeCy}_6 + 11\text{H}_2\text{O}]$; gut ausgebildete, grünlichgelbe Krystalle, aus Pyridiniferrocyanid und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Hitze möglich, dieses Salz in kürzester Zeit glatt und vollständig in Nitroprussidcalcium überzuführen, wenn man durch Einleiten von CO_2 für eine kontinuierliche Neutralisation der Lsg. und eine ständige Entfernung der abgespaltenen HCN sorgt. An Stelle von Calciumferrocyanid kann man auch von Gemischen von Natriumferrocyanid mit CaCl_2 oder BaCl_2 ausgehen; in diesem Falle entstehen

zunächst, auch in verd. Lsg., Ndd. von Natriumcalcium-, bezw. Natriumbariumferrocyanid, die indes in dem Maße in Lsg. gehen, als das gel. Ferrocyanid in Nitroprussidnatrium umgewandelt wird. Je schwerer l. das Doppelsalz ist, um so langsamer verläuft die Rk.; daher ist wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumcalcium- und Kaliumbariumferrocyanids die Verwendung von K_4FeCy_6 an Stelle des Natriumsalzes ausgeschlossen.

Um die beobachtete Ggw. minimaler Mengen von Eisenionen in wss. Eisenhexacyanidlsgg. mit der Annahme eines Zerfalls von $FeCy_6'''$ in $FeCy_6''''$ u. Cy' in Einklang zu bringen, wurde zunächst angenommen, daß das $FeCy_6$ einen weiteren stufenweisen Abbau bis zu Fe'' erfahren müsse. Dies führte wieder zu der Vermutung, daß es möglich sein könnte, auf einfache Art auch mehr als 1 CN des Hexacyankomplexes durch andere Radikale oder Moleküle zu ersetzen. Die verschiedensten in dieser Richtung unternommenen Verss. ergaben aber kein positives Resultat. Es ließ sich auf keine Art ein Beweis für einen stufenweisen Abbau des $FeCy_6'''$ erbringen, so daß schließlich angenommen werden mußte, daß $FeCy_6'''$ direkt in Fe'' u. $5Cy'$ zerfällt. Mit dieser Hypothese über das Verhalten des Ferrocyanionkomplexes in wss. Lsg. lassen sich alle Beobachtungen gut in Einklang bringen.

Salpetrige Säure vermag nicht nur $FeCy_6'''$ in $FeCy_6''''$, sondern auch umgekehrt $FeCy_6''''$ in $FeCy_6'''$ überzuführen. In gleicher Weise wie $FeCy_6''''$ und $FeCy_6'''$ verhält sich auch Fe'' u. Fe''' der HNO_3 gegenüber. Ferrochlorid gibt mit $NaNO_2$ eine intensiv dunkelbraune Färbung, in der Hitze mit überschüssigem $NaNO_2$ einen Nd. von $Fe(OH)_3$. Setzt man zu einer s. Ferrisalzlsg. nur so viel $NaNO_2$, daß die entstehende Braunfärbung beim Schütteln, bezw. Kochen noch verschwindet, so läßt sich nach Entfernung der HNO_3 aus der Lsg. durch Zusatz von A. oder von Ammoniumsalzen Ferroion mittels Ferricyankalium nachweisen. — Stickoxyd ist nicht imstande, $FeCy_6'''$ in $FeCy_6''''$ überzuführen. NO und K_4FeCy_6 reagieren, entgegen Angaben in der Literatur, weder in neutraler, noch in s., k. oder h. Lsg. unter B. von Nitroprussid; analog verhält es sich gegen K_4FeCy_6 . — Die B. von Nitroprussid bei der Rk. zwischen K_4FeCy_6 u. K_3FeCy_6 mit $NaNO_2$ in s. Lsg. ist nur der Einw. des Nitrits auf das Ferrocyanion zuzuschreiben. (Abhandlungen des deutschen naturwissenschaftl.-medizinischen Vereins für Böhmen „Lotos“ in Prag 3. 1—55. 1911. Sep. vom Vf.) HÖHN.

F. Kehrman und St. Micewicz, *Über die Ursache der blauen Farbe, welche in schwefelsauren Diphenylaminlösungen durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird.* (Literatur siehe Original.) *Ditolyldihydrotolazin*, bezw. sein Oxydationsprod. kann man direkt aus Ditolyamin in einer Operation in folgender Weise herstellen. Man setzt zu Ditolyamin in Eg. Na-Dichromat, dann 30%ige HCl ; nach Zusatz von festem $NaCl$ erhält man eine reichliche Krystallisation langer, grüner Nadeln. Zur Reinigung wird mit W. ausgezogen, filtriert u. die grüne Lsg. mit konz. HCl gefällt; das Azinsalz bildet glänzende, flache Nadeln; Ausbeute bis 65%. Das Salz erwies sich als identisch mit einem nach WIELAND durch Einw. äth. HCl auf Ditolyldihydrotolazin erhaltenen Präparat. Nach WIELAND ist das Salz durch Addition von HCl an das Tolazinderivat entstanden. Im Gegensatz hierzu haben Vf. festgestellt, daß das grüne Salz ein Oxydationsprod. des Dihydrotolazins ist, und zwar ein typisches Chinhydronsalz aus gleichen Molekülen Dihydroazin und Perazoniumkörper. Es hat, aus W. durch HCl gefällt und getrocknet, die Zus. 1 Perazoniumdichlorid + 1 Dihydroazindichlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_4Cl_4$. Durch Umlösen aus wenig W. werden die zwei Mol. locker gebundener HCl entfernt und das n. Salz 1 Perazoniumdichlorid + 1 Dihydroazindichlorhydrat,

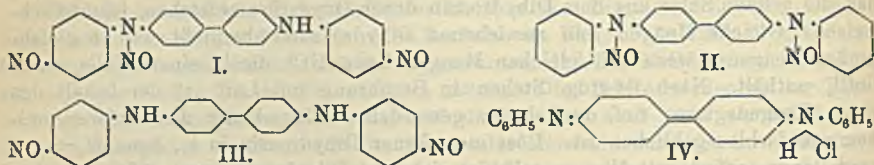
$C_{18}H_{22}N_4Cl_2$, erhalten. Das aus wss. Lsg. mit verd. HNO_3 oder Nitraten ausfallende, swl. Nitrat hat direkt die n. Zus.

Die Überführung dieser Salze in die holochinoiden Prodd. begegnet großen Schwierigkeiten. Enthalten sind diese in den Lsgg., denn mit H_2PtCl_6 erhält man ein dunkelbraunes, n. Perazonium-Pt-Doppelsalz. Versucht man dagegen auszusalzen, so wird das Chinhydronsalz zurückgebildet. — Qualitativ läßt sich die Tatsache, daß die grünen Salze aus dem Dihydroazin durch Oxydation entstehen, leicht nachweisen. Gleiche Mengen fein zerriebenen Dihydroazins übergießt man in gleichgroßen Reagensgläsern mit gleichen Mengen konz. HCl , die in einem Falle etwas $SnCl_2$ enthält. Nach 24-stdg. Stehen in Berührung mit Luft ist der Inhalt des einen Reagensglases tief dunkelgrün geworden, während der des anderen vollkommen farblos geblieben ist. Löst man ferner Dihydroazin in k., konz. H_2SO_4 u. verd. dann sofort mit W., so scheidet sich viel Dihydroazin aus; läßt man aber längere Zeit an der Luft stehen, so erhält man mit W. eine klare, grüne Lsg. Hiernach ist sicher, daß WIELANDs Methode der Darst. des Chlorids durch Einw. äth. HCl auf das Azin auf Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht. — Das von den Vf. erhaltene Ditolyldihydrotolazin, $C_{18}H_{20}N_2$, hat gleiche Krystallform, denselben F. und zeigt das gleiche Verhalten gegen SS. und Lösungsmittel wie das WIELANDsche Prod. Zur Darst. des holochinoiden Pt-Doppelsalzes, $C_{18}H_{20}N_2PtCl_6$, versetzt man die Lsg. des sauren Chinhydronsalzes in k. W. mit $FeCl_3$ -Lsg. + etwas HCl , dann mit Platinchlorwasserstoffsäure; dunkelbrauner, krystallinischer Nd.

Oxydation des Diphenylamins. Bei der Oxydation durch Kaliumpersulfat in Eg. bei Ggw. von wenig H_2SO_4 entsteht hauptsächlich das Chinhydronsulfat des Diphenylbenzidins, welches durch überschüssiges Persulfat oder besser durch Chromsäure und H_2SO_4 zum holochinoiden Salz oxydiert wird. Der zuerst entstehende mikrokristallinische, dunkelolivgrüne Nd. geht beim Schütteln mit mehr Persulfat schließlich wieder größtenteils mit tiefblauer Farbe in Lsg., unter Oxydation zum holochinoiden Salz. Glatter gelingt die Oxydation, wenn man absaugt, mit W. wäscht, in Eg. + H_2SO_4 suspendiert und mit Na-Dichromat in Essigsäure schüttelt. Verdünnt man die entstandene blaue Lsg. mit W. u. filtriert sofort in wss. Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man das Pt-Doppelsalz der holochinoiden Oxydationsstufe. — Auch bei der Oxydation durch Natriumnitrit in konz., schwefelsaurer Lsg. ist es nach den erhaltenen Resultaten sicher, daß als Ursache der Blaufärbung allein die B. von Diphenylbenzidin in Betracht kommt, welches jedenfalls durch Umlagerung zunächst entstandenen Tetraphenylhydrazins gebildet wird. Aus dem Diphenylbenzidin entsteht dann beim Eingießen der Reaktionsmasse in W., bei Ggw. einer genügenden Menge regenerierter oder überschüssig angewandter Salpetrigsäure, sein gelblichweißes Dinitrosamin, welches sich zum Teil in die im Kern substituierte Nitrosobase des Diphenylbenzidins umlagert. Beide Prodd. erhält man auch durch Einw. von HNO_2 auf Diphenylbenzidin. Wird dieses in Eg. + wenig H_2SO_4 gelöst, mit Na-Nitrit und nach 10 Min. mit W. versetzt, so fällt das Dinitrosamin des Diphenylbenzidins aus. Erwärmt man die mit Nitrit versetzte Lsg., anstatt mit W. zu fällen, einige Zeit auf dem sd. Wasserbade, so färbt sie sich gelblichrot und beginnt schon in der Wärme Dinitrosodiphenylbenzidin auszuscheiden. Einmal wurde bei Anwendung überschüssigen Nitrts statt des Dinitrosokörpers sein *Mononitrosamin*, $C_{14}H_{17}O_3N_2$ (I.), erhalten.

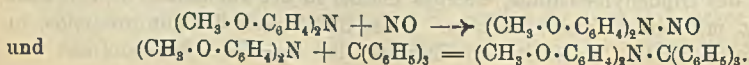
Dinitrosamin des Diphenylbenzidins (II.), gelblichweiße, mkr. Nadelchen vom F. 124° ; unl. in W.; ll. in Ä., A. u. Eg. Löst sich in k., konz. H_2SO_4 unter Gasentw., wahrscheinlich Stickstoffoxyd, mit der gleichen blauen Farbe, wie das Oxydationsprod. des Diphenylbenzidins, welches hierbei in der Tat entsteht. Verdünnt man die Lsg. mit Eis, so bleibt sie blau. Diese Unfähigkeit des Dinitrosamins, in konz.-schwefelsaurer Lsg. zu existieren, beweist, daß sich diese Substanz aus vor-

handenem Diphenylbenzidin erst während des Verdünnens gebildet haben kann. Es muß also ein Teil des Diphenylbenzidins in oxoydiertem Zustande in der blauen, schwefelsauren Lsg. vorhanden gewesen sein. Daher kommt es auch, daß die ursprüngliche Lsg. auf Eiszusatz die blaue Farbe verliert; es scheidet sich eben das unlösliche, dunkelgrüne, teilchinoide Sulfat aus. — *Dinitrosodiphenylbenzidin*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$ (III.); braunrote Körnchen; zers. sich bei etwa 290° ; unl. in W., wl. in



organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe; ll. in konz. H_2SO_4 ; fällt aus der violettroten Lsg. beim Verdünnen mit W. unverändert aus. — Oxydation des Diphenylbenzidins mit FeCl_3 und mit Chromsäure. Versetzt man eine Lsg. von Diphenylbenzidin in schwefelsäurehaltigem Eg. mit FeCl_3 , so entsteht sofort ein dunkelgrüner, unl., feinkristallinischer Nd., der ein teilchinoides Salz darstellt und nicht durch FeCl_3 , wohl aber durch Chromsäure zum tiefblauen, holochinoiden Salz weiter oxydiert werden kann. Die Reaktionslösung ist undurchsichtig, tiefblau; sie wird verdünnt und in verd. wss. Platinchlorwasserstoffsäure bineinfiltriert. Das Chloroplatinat des Chloriminiumchlorids des Diphenylbenzidins, $(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl})_2 + \text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, bildet einen feinkristallinen, dunkelvioletten Nd., der während des Trocknens im Vakuumexsiccator über Natronkalk dunkelgrün wird. Die verd., blauen, sauren, wss. Lsgg. der *Imoniumsalze des Diphenylbenzidins* (IV.) sind sehr zers. und entfärben sich innerhalb Bruchteilen einer Stde. völlig unter Ausscheidung schwarzer Flocken. Will man reines Chloroplatinat erhalten, so ist rasches Arbeiten unerlässlich. — Nach den gewonnenen Resultaten unterliegt es keinem Zweifel, daß die Ursache der blauen Farbe, welche durch Oxydationsmittel in schwefelsauren Diphenylaminlsgg. hervorgerufen wird, die Imoniums Salze des Diphenylbenzidins sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641—53. 28/9. [12/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) Jost.

Heinrich Wieland und Hans Lecher, *Tetraanisylhydrazin. Über ätere Hydrazine. XV.* (Vgl. WIELAND, ROSEEU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 494; C. 1912. I. 899.) Das p-Tetraanisylhydrazin, $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, dessen Synthese schon vor einigen Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3500; C. 1908. II. 1822) versucht worden ist, wird durch Oxydation des Dianisylamins mit Bleidioxyd in äth. Lsg. gewonnen. In ihm ist die Festigkeit der Bindung am Stickstoff eine so geringe, daß, wie in der Kohlenstoffreihe beim Hexaphenyläthan, schon bei Zimmertemp. eine teilweise Dissoziation in die Radikale des zweiwertigen p-Dianisylstickstoffs eintritt: $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \rightarrow 2(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot$. Das Phänomen der Radikaldissoziation ist damit für den Stickstoff auch quantitativ bis etwa zur Stufe des Hexaphenyläthans durchgeführt. Das Tetraanisylhydrazin ist farblos. Seine Lsg. in Bzl. ist hellgrün; sie enthält in geringer Menge neben dem farblosen Hydrazin den farbigen Dianisylstickstoff. Temperaturerhöhung erhöht den Dissoziationsgrad. Das für das Triphenylmethyl typische Bandenspektrum fehlt dem Dianisylstickstoff. Außer durch die Farbe wird die Existenz des freien Radikals in der k. Lsg. durch die Additionsrkk. mit Stickoxyd und mit Triphenylmethyl nachgewiesen:



Diese Rkk. treten beim Tetraphenylhydrazin und den anderen, daraufhin untersuchten Hydrazinen erst bei höherer Temp. (80—90°) ein; hiernach tritt die Dissoziation bei den genannten Verbb. erst in diesem Temperaturbereich merkbar in Erscheinung. — Lsgg. des Tetraanisylhydrazins zersetzen sich nach wenigen Stunden unter B. von Anisazin und Dianisylamin (vgl. LIEBIGS Ann. 381. 200; C. 1911. II. 275). Gegen Sauerstoff scheint der Dianisylstickstoff vollkommen unempfindlich zu sein.

Tetraanisylhydrazin, $(\text{H}_5\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$. Aus p-Dianisylamin in absol. Ä. mittels Bleidioxid. Prismen aus Bzl. + Gasolin, schm. bei 90,5° zu einer braunroten Fl.; sl. in Bzl., Chlf. und Aceton mit gelbgrüner Farbe; ohne Färbung zl. in Ä., wl. in A. Färbt sich beim Aufbewahren infolge Zers. dunkler. Die hellgrüne Benzollsg. nimmt beim Erwärmen eine tiefgrüne Farbe an, die beim Erkalten wieder aufhellt. Gibt mit äth. HCl ein dunkelblaues, sehr zersetzliches Salz. Eg. gibt in der Kälte das intensiv blaue Salz; nach wenigen Minuten ist die Lsg. rot geworden u. enthält zu gleichen Teilen Dianisylamin u. Anisazoniumacetat, das sich mittels Zinkstaub in das Anisazin überführen läßt. Konz. H_2SO_4 löst mit dunkelblauer Farbe. Überläßt man eine Acetonlsg. des Hydrazins sich selbst, so scheidet sich Anisazin ab, während sich aus der Lsg. Dianisylamin isolieren läßt. — *Dianisylnitrosamin*. Aus Tetraanisylhydrazin in Bzl. mittels Stickoxyd unter Luftausschluß. — *Dianisylaminotriphenylmethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$. Aus der Essigesterverb. des Hexaphenyläthans und Tetraanisylhydrazin in Bzl. in CO_2 -Atmosphäre. Prismen aus Aceton; schm. bei 156° zu einer roten Fl. nach vorheriger Dunkelfärbung; ll. in Bzl.; swl. in A. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe (Triphenylcarbinolsulfat). Die Dissoziation in die freien Radikale scheint hier schwieriger zu erfolgen als bei den früher beschriebenen Paarungsprod. gleicher Art. Die Xyloillsg. färbt sich erst nach längerem Kochen gelb, ohne daß das Spektrum des Triphenylmethyls in ihr wahrzunehmen wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2600—5. 28/9. [9/8.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

SCHMIDT.

Karl Lederer, *Über aromatische Telluroniumdihalogenverbindungen und deren basische Spaltungsprodukte*. Vf. hat gefunden, daß sich die Dichloride und die Dibromide der Diphenyltellur- und Di-p-tolytellurverb. in sd. W. lösen und beim Erkalten die entsprechenden basischen Salze abscheiden. Die Dijodide werden von sd. W. nicht gespalten, doch kann man die basischen Jodide aus den basischen Chloriden oder Bromiden mit Alkalijodid erhalten. Die basischen Chloride verlieren erst bei 145—150°, die Bromide meist erst bei ca. 170° W. und gehen in die basischen Anhydride über. Die basischen Jodide zerfallen beim Erwärmen in einem Lösungsmittel in Oxyd und Dijodid. Es ist nicht gelungen, Salze herzustellen, welche neben einem Halogenatom ein anderes Säureradikal enthalten. Das basische Bromid der Phenylverb. gibt z. B. mit Eg. Dibromid und Diacetat. Die entsprechenden Dihydroxyverb. scheiden sich zweifellos aus W. ab, gehen aber schon beim Trocknen an der Luft in die Oxyde über. Die hier dargestellten Tellurverb. unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Schwefelverb. und Selenverb. sowohl in ihrem Verhalten gegen W., das die organischen Schwefel- und Selendihalogenverb. sofort in die Oxyde überführt, als auch beim Erhitzen auf 280°, wobei die Tellurverb. nicht verändert werden.

Experimentelles. *Diphenyltelluroniumdichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$. Aus Diphenyltellurid in Ä. mit starker Salzsäure. Prismen aus absol. A., F. 160—161°, sl. in Methylalkohol und Chlf., wl. in Bzl. Bleibt bei 280° unverändert. — *Basisches Diphenyltelluroniumchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{OH})\text{Cl}$. Aus dem Dichlorid beim Kochen mit W. Krystalle aus W., F. 233—234°, wl. in W., A. und Chlf. Bei der Best. des

Mol.-Gew. erhält man in A. normale, in Chlf. verdoppelte Werte. Liefert mit Ammoniak Diphenyltelluroniumoxyd. — *Basisches Diphenyltelluroniumchloridanhydrid*, $(C_6H_5)_2Te(Cl)-OTe(Cl)(C_6H_5)_2$. Aus dem basischen Chlorid bei 145–150°. F. 233 bis 234°, zwl. in Chlf. — *Diphenyltelluroniumdibromid*, $(C_6H_5)_2TeBr_2$. Aus Diphenyltellurid und Bromwasserstoff. Krystalle aus Chlf. Bleibt bei 280° unverändert. — *Basisches Diphenyltelluroniumbromid*, $(C_6H_5)_2Te(OH)Br$. Aus dem Dibromid mit h. W. oder aus dem basischen Chlorid mit Bromkalium. Krystalle aus Methylalkohol, wl. in W., F. 264–265°. Liefert mit Eg. ein Gemisch von Dibromid und Diacetat. — *Basisches Diphenyltelluroniumbromidanhydrid*, $(C_6H_5)_2Te(Br)-O-Te(Br)(C_6H_5)_2$. Aus dem basischen Bromid bei 160–170°, wl. in Methylalkohol, F. 264–265°. — *Diphenyltelluroniumdijodid*, $(C_6H_5)_2TeJ_2$. Aus Diphenyltellurid und Jod in Ä. Bordeauxrote Oktaeder aus Chlf., F. 237–238° unter Zers., swl. in Bzl. und A. — *Basisches Diphenyltelluroniumjodid*, $(C_6H_5)_2Te(OH)J$. Aus dem basischen Bromid oder Chlorid mit Jodkalium. Kanariengelbe, mkr. Säulen aus Methylalkohol, F. 214–215° nach vorhergehendem Sintern, zll. in Chlf., swl. in A. und W., l. in Jodkaliumlsg. — *Basisches Diphenyltelluroniumjodidanhydrid*, $(C_6H_5)_2Te(J)-O-Te(J)(C_6H_5)_2$. Aus dem basischen Jodid bei 180°, F. 216–217°, swl. in Chlf. — *Diphenyltelluroniumdihydroxyd*, $(C_6H_5)_2Te(OH)_2$. Aus dem Dibromid mit Natronlauge, l. in W. mit alkal. Rk. Ist wenig beständig und geht beim Trocknen an der Luft allmählich in das Oxyd über. Krystalle aus W., F. 192–193°.

Di-p-tolytelluroniumdichlorid, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. Aus Di-p-tolytellurid mit Chlor oder Salzsäure und Sauerstoff. Monokline Nadeln oder trikline, lanzettförmige Blättchen aus absol. A., wl. in Methylalkohol, ll. in Chlf. und Bzl., F. 166–167°. — *Basisches Di-p-tolytelluroniumchlorid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH)Cl$. Aus dem Dichlorid beim Kochen mit W. Nadeln aus W., F. 261–263°, wl. in A., zll. in Chlf. Die Best. des Mol.-Gew. in Chlf. gibt annähernd den doppelten Wert. — *Basisches Di-p-tolytelluroniumchloridanhydrid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(Cl)-O-Te(Cl)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus dem basischen Chlorid bei 145–150°. Wl. in Chlf., F. 261–263°. — *Di-p-telluroniumdibromid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. Aus Di-p-tolytellurid und Bromwasserstoff. Krystalle aus Chlf. + A. — *Basisches Di-p-tolytelluroniumbromid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH)Br$. Aus dem Dibromid mit h. W. Mkr. Prismen aus W., F. 269 bis 270°, wl. in W. und A. — *Basisches Di-p-tolytelluroniumbromidanhydrid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(Br)-O-Te(Br)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus dem basischen Bromid bei 160 bis 170° oder durch sechswöchiges Stehen über Chlorcalcium. — *Di-p-tolytelluroniumdijodid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeJ_2$. Aus Di-p-tolytellurid und Jod in Ä., swl. in A., sl. in Chlf. Tief dunkelrote, monokline, gipsartige Krystalle aus Toluol, F. 218–219°. — *Basisches Di-p-tolytelluroniumjodid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH)J$. Aus dem basischen Chlorid mit Jodkalium. Kanariengelbes Pulver aus Methylalkohol. Sintert bei 190°. F. 203–204° unter Zers., ll. in Jodkaliumlsg. Zerfällt beim Erwärmen mit Methylalkohol über 50° in Dijodid und Oxyd. — *Di-p-tolytelluroniumoxyd*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeO$. Aus dem Dibromid und 5%ig. Natronlauge. Undeutliche Krystalle aus Toluol, F. 166–167°, sl. in A. Liefert an der Luft, scheinbar durch Oxydation, einen Körper vom F. 205–206°. — *Di-p-telluroniumdihydroxyd*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$. Aus dem Oxyd durch Umkrystallisieren aus W. Geht beim Trocknen allmählich in das Oxyd über.

Di-o-tolytelluroniumdichlorid, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. Analog der p-Verb. Monokline Täfelchen aus absol. A., F. 183°, sl. in Bzl., wl. in A. — *Di-o-tolytelluroniumchloridanhydrid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(Cl)-O-Te(Cl)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus dem Dichlorid mit W. Dicke Prismen aus W. oder Chlf. + A., F. 220–222°, swl. in W. und A., ll. in Chlf. — *Di-o-tolytelluroniumdibromid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. Analog der p-Verb. Sl. in Chlf. und Bzl., swl. in A. Krystalle aus Lg. — *Di-o-tolytelluroniumbromidanhydrid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(Br)-O-Te(Br)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus dem Dibromid

mit W. Krystalle aus Chlf. + A., F. 224—225° unter Zers., wl. in W. — *Di-o-tolytellurionumdijodid*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeJ}_2$. Analog der p-Verb. Granatrote Säulen von rhomboedrischem Habitus aus Chlf. Zinnoberrote Kryställchen aus Lg., F. 175—176° nach vorherigem Sintern, sl. in Chlf., wl. in Lg. Das basische Jodid konnte nicht erhalten werden. — *Di-o-tolytellurionumoxyd*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$. Analog der p-Verb. Mkr., monokline Säulen aus Toluol, sl. in A., wl. in Bzl. Sintert bei 199°. F. 205—206° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 391. 326—47. 21/8. [12/6.] Brüssel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Siegfried Hilpert und **Gerhard Grüttner**, *Über Aluminiumtriphenyl. I.* Vff. haben die Phenylderivate von Zn und Al dargestellt; sie berichten über das Aluminiumtriphenyl. Um die kondensierende Wrkg. des AlCl_3 zu vermeiden, muß man bei der Darst. jede Methode ausscheiden, bei der Halogen neben Al zur Verwendung kommt. Vff. ließen Al auf Quecksilberdiphenyl einwirken; die Rk. tritt sowohl bei Anwendung eines Lösungsmittels (Xylol) bei längerem Kochen, als auch, und zwar leichter, bei der Einw. von geschnitztem Al auf geschmolzenes Hg-Diphenyl bei 140° ein. Sie verläuft sehr stürmisch, liefert aber ein nahezu reines Prod.; eine Rückbildung von Hg-Diphenyl scheint bei der Rk. nicht einzutreten. Ein großer Teil des ausgeschiedenen Hg amalgamiert sich nämlich nicht mit dem Al, sondern sammelt sich in Tröpfchen am Boden; im Reaktionsprod. ließ sich nie gebundenes Hg nachweisen. Al-Triphenyl ist zwar im Gegensatz zu den meisten anderen Metallphenylen ein sehr reaktionsfähiger Körper, steht jedoch hierin dem selbstentzündlichen Magnesiumdiphenyl nach.

Erhitzt man bei Abschluß von Luft und Feuchtigkeit *Quecksilberdiphenyl* mit Al-Blechschnitzeln in H- oder N-Atmosphäre, so setzt bei 140° unter starker Wärmeentw. die Rk. ein, die von selbst in 10—15 Sekunden quantitativ zu Ende geht. Es ist nicht ratsam, größere Substanzmengen auf einmal zu verarbeiten, da sonst durch die hohe Erhitzung leicht ein erheblicher Teil der Verb. zers. werden kann. Man erhält so das Al-Triphenyl als schwach gelbe, viscose M., die strahlig-kristallinisch erstarrte; feine, weiße Nadeln aus Ä. beim Abdampfen. F. 112—113° unkor. Enthält noch Ä., der beim Erhitzen im Vakuum entweicht. Die ätherfreie Verb. kristallisiert langsam in strahligen Formen; schm. zwischen 196 und 200° zu einer schwach gelben, dicklichen Fl., die auch im Vakuum nicht destilliert werden konnte. — Bei der C-H-Best. traten gegen Schluß der Analyse regelmäßig heftige Explosionen auf (verursacht durch Al-Carbid oder eine Mischung von CuO und Al?). Schließlich analysierte man, unter Verzicht auf die H_2O -Best., mit feuchtem O_2 . — Das Aluminiumtriphenyl zers. sich bereits an trockener Luft. Leitet man trockene Luft durch die Lsg. in absol. Ä., so fällt ein weißer Nd., der noch durch Wasser abspaltpbares Phenyl enthält, während in der Lsg. Diphenyl nachweisbar war. Mit W. entstehen unter lebhafter Rk. (Entflammung) Tonerde, Bzl. und *Diphenyl*. Unzers. scheint das Prod. nur in trockenen Mitteln l. zu sein, die keine reaktionsfähigen Gruppen enthalten (Benzolhomologe). In absol. A. löst sich die Verb. unter starkem Zischen und Wärmeentw.; dabei entsteht ein unschmelzbares Prod., aus dem durch W. Bzl. abspaltpbar ist (starker Geruch nach Phenol). In Chlf. erfolgt Lsg. unter heftiger Rk.; Triphenylmethan konnte in den Reaktionsprod. niemals nachgewiesen werden. Mit CCl_4 treten ähnliche Rk. auf, ohne daß Triphenylcarbinol gebildet wird. Al-Triphenyl dürfte deshalb kaum als Zwischenprod. bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese auftreten. — Die Lsg. in Ä. verbraucht so viel Jod, als der B. von $\text{AlJ}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2828—32. 28/9. [12/8.] Berlin. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

Henry E. Armstrong und **E. H. Rodd**, *Morphologische Studien an Benzolderivaten — III. (Isomorphie) p-Dibrombenzolsulfonate der seltenen Erden —, ein Mittel zur Bestimmung der Valenzrichtungen in trivalenten Elementen.* (II. vgl. COLGATE, RODD, Journ. Chem. Soc. London 97. 1585; C. 1910. II. 1374.) *Lanthan, Neodym, Praseodym Cer u. Samarium* bilden mit der p-Dibrombenzolsulfosäure Salze, die bei gewöhnlicher Temp. aus den wss. Lsgg. als Salze mit 18 H₂O auskrystallisieren. Diese Krystalle sind isomorph und monosymmetrisch, lassen sich aber nicht genauer messen. Bei 35–37° gehen sie mit Ausnahme des Samariumsalzes in Salze mit 9 H₂O über. Die Achsenverhältnisse dieser Salze (C₆H₃Br₂SO₃)₃ (La, Nd, Pr, Ce)·9H₂O sind:

	a	:	b	:	c
La	1,3965	:	1	:	0,8753
Nd	1,3990	:	1	:	0,8789
Pr	1,3964	:	1	:	0,8798
Ce	1,4106	:	1	:	0,8873

Während also La, Nd u. Pr sehr nahe verwandt sind, steht Ce abseits. Dem *Gadoliniumsalze*, das mit 12 H₂O krystallisiert, kommt das Achsenverhältnis 0,5952: 1:0,3817 mit $\beta = 76^\circ 48'$ zu.

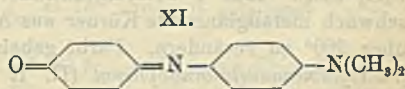
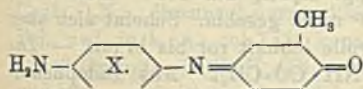
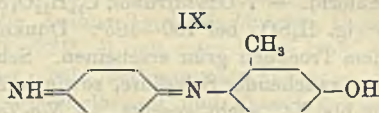
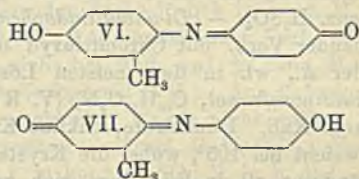
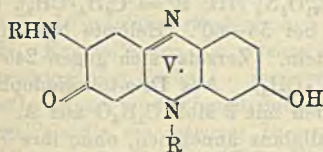
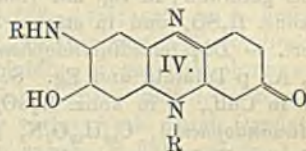
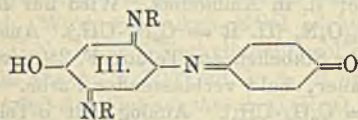
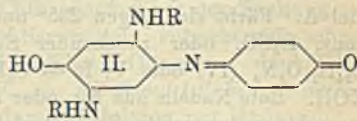
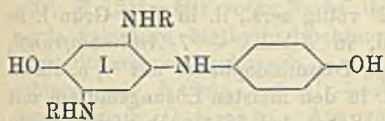
Zur Erläuterung dieser Verhältnisse wird die Theorie von BARLOW und POPE (Proceedings Chem. Soc. 22. 264; C. 1907. I. 2) herangezogen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 87. 204–17. 21/8. [6/6. 27/6.*]) MEYER.

H. Cousin und **H. Hérisséey**, *Oxydation des p-Thymols. Über das Dehydrodi-p-thymol.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 147–53. 16/8.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 853–57. 20/8.–5/9. — C. 1912. II. 1207.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über die einfachsten Indophenole und Indamine.* Das einfachste *Indophenol*, O=C₆H₄—N—C₆H₄—OH, konnte bisher noch nicht erhalten werden. Vf. hat es jetzt nach dem Verf. des D.R.P. 157288, nämlich durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol und Phenol darstellen können. Es ähnelt den bisher beschriebenen Indophenolen, liefert aber bei der Spaltung mit SS. nicht Chinon und p-Aminophenol, sondern hauptsächlich Hydrochinon. Das zweite Spaltstück, das Chinonimid, tritt anscheinend mit unverändertem Indophenol zu einem komplizierten Prod. zusammen. Indophenol addiert zwei Moleküle primärer aromatischer Basen zu Diarylidiodoxydiphenylamin (I), welches durch ein zweites Molekül Indophenol zu der chinoiden Verb. II. oxydiert wird. Diese Verb. sind sehr beständig und lassen sich durch Chromsäure glatt zu Anilverb. (III.) oxydieren. Auch diese Anile sind gegen SS. sehr beständig, lagern sich aber durch alkoh. KOH glatt in arylierte Safranole (IV., bzw. V.) um. Bemerkenswert ist, daß das durch gemeinschaftliche Oxydation von m-Kresol und p-Aminophenol entstehende Methylindophenol, das nach seinen Spaltungsprodd. die Formel VI. besitzt, verschieden ist von dem aus 6-Amino-3-oxy-1-methylbenzol und Phenol entstehenden Indophenol VII. Die beiden Formeln VI. u. VII. sind also nicht tautomer. Das gleiche ist der Fall mit den Prodd. aus o-Kresol u. p-Aminophenol einerseits und aus 6-Amino-3-oxy-2-methylbenzol und Phenol andererseits u. die Verschiedenheit der Indophenole geht auch auf die Derivate über.

In der Literatur werden sowohl Substanzen von der Formel O=C₆H₄—N—C₆H₄—NH₂ als auch solche von der Formel HO—C₆H₄—N—C₆H₄—NH als *Indophenole* bezeichnet. Da nach den eben geschilderten Erfahrungen auch hier Derivate beider Symbole isolierbar sein dürften, so hält es Vf. für zweckmäßig, erstere Verb. O=C₆H₄—N—C₆H₄—NH₂ zwar als *Indophenole* (Aminindophenole), die Verb. von der Struktur HO—C₆H₄—N—C₆H₄—NH aber als *Indamine* (Oxyindamine)

zu bezeichnen. Die einfachsten Verb. dieser Formeln waren ebenfalls bisher unbekannt, lassen sich jetzt aber nach dem Verf. des D.R.P. 179294 gewinnen, nämlich durch Oxydation von Phenylendiamin und Phenol mit Bleisuperoxyd. Die so erhaltenen Verb. besitzen vorzugsweise den Typus $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, doch spricht die Rückbildung des Farbstoffes aus den Leukokörpern in alkal. Lsg. zugunsten des Indophenoltypus. Nicht unwahrscheinlich ist, daß bei den einfachsten Fällen eine Tautomerie der beiden Formen in Lösungsmitteln stattfindet. Als Aminindophenol ist vielleicht die aus o-Kresol und p-Phenylendiamin entstehende Verb. anzusprechen, da sie von Alkali nicht gelöst wird.



Experimenteller Teil. *Indophenol*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$. Das Natriumsalz entsteht aus einem Gemisch von Phenol und p-Aminophenol in alkal. Lsg. durch Oxydation mit Natriumhypochlorit bei -10° . Das freie Indophenol wird aus der Salzlsg. mit Essigsäure gefällt. Roter Nd. Nadeln aus Bzl. oder W. Metallglänzende, braune Blätter aus Aceton + Lg., F. 160° unter Zers., ll. mit roter Farbe in A., zll. in Ä., ll. in verd. S. und in Sodalsg. — Na-Salz, blaue Blättchen, ll. in W. und A. — *Acetylindophenol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Zinnoberrote Nadelbüschel aus Lg., F. $115-116^\circ$. Tiefblau l. in konz. H_2SO_4 , unl. in verd. Natronlauge, wird aber leicht verseift. Indophenol liefert mit Salzsäure Hydrochinon und eine Verb. unbekannter Zus. Violette, gelb durchscheinende Blättchen aus viel A. Bei 310° noch nicht geschmolzen. Kirschrot l. in Alkali, swl. in allen Lösungsmitteln. — *p,p-Dioxydiphenylamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Aus Indophenolnatrium u. Natriumbisulfit oder Natriumthiosulfat und Essigsäure. Farblose Nadeln aus W., F. $174,5^\circ$. — *p,p-Dibenzoyldioxydiphenylamin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Krystalle aus A., F. 154° , ll. in den meisten Lösungsmitteln. Wird von alkoh. KOH bei Zimmertemp. leicht

verseift. — *Dianilinoindophenol*, $C_{24}H_{19}O_2N_3$ (II. R = C_6H_5). Aus Indophenolnatrium in A. mit Anilin u. Eg. Bräunliche Nadeln aus A., F. 210°. Tief violettrot l. in konz. H_2SO_4 , ll. in Eg. Alkoh. Salzsäure färbt grasgrün und löst beim Kochen blau. Alkoh. Kalilauge löst in der Kälte grünlich, dann violettrot unter B. von Safraninfarbstoffen. Liefert mit Zinkstaub und Eg. eine leicht oxydable Leukoverb. — *Dianilinoacetylindophenol*, $C_{26}H_{21}O_3N$ (analog II). Aus Acetylindophenol und Anilin. Nadeln aus A., F. 197°, ll. in h. Bzl. und Eg. Rot l. in konz. H_2SO_4 , beim Stehen hellgrün. — *Dianilindophenol*, $C_{24}H_{17}O_2N_3$ (III. R = C_6H_5). Aus Dianilinoindophenol mit Chromtrioxyd und Eg. bei 55–60°. Rote Nadeln aus viel A. Färbt sich gegen 235° und ist bei 242° völlig zers., ll. in Eg. Grün l. in konz. H_2SO_4 oder rauchender Salzsäure, unl. in Alkali. — *7-Anilinosafraanol*, $C_{24}H_{17}O_2N_3$ (IV. oder V. R = C_6H_5). Aus dem Dianilindophenol mit $\frac{1}{2}$ n.-alkoh. KOH. Rote Nadeln aus Eg. oder absol. A., wl. in den meisten Lösungsmitteln mit roter bis gelbroter, in Eg. mit violetter Farbe. Schm. bei 285° noch nicht. Grün l. in konz. H_2SO_4 und in starker Salzsäure; ll. in Ammoniak. Wird nur schwer reduziert. — *Di-p-toluidinoindophenol*, $C_{26}H_{23}O_2N_3$ (II. R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Indophenol, A., p-Toluidin und Eg. Schwärzliche Stäbchen aus Toluol, F. 250°, zwl. in A., zll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer, bald verblassender Farbe. — *Di-o-toluidinoindophenol*, $C_{26}H_{23}O_2N_3$ (II. R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Analog mit o-Toluidin. Dunkelgrüne Nadeln aus A. Zers. sich gegen 227°, gegen 240° völlig geschm. Rot l. in konz. H_2SO_4 . — *Di-o-toluidindophenol*, $C_{26}H_{21}O_2N_3$ (III. R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus vorstehender Verb. mit Chromtrioxyd und Eg. bei 55–60°. Hellrote Nadeln aus Eg. oder A., wl. in den meisten Lösungsmitteln. Zersetzt sich gegen 245°. — *7-o-Toluidinosafraanol*, $C_{26}H_{21}O_2N_3$ (V. R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Di-o-toluidindophenol mit alkoh. Kali. Dunkelrote, trikline Kryställchen mit 2 Mol. C_2H_6O aus A. Der A. entweicht bei 105°, wobei die Krystalle Metallganz annehmen, ohne ihre Form zu verändern; zll. in Eg. Zers. sich gegen 265° ohne zu schm. Liefert kein wl. Hydrochlorid. — *7-Oxysafraanol*, $C_{16}H_{12}O_3N_3$ (VIII. R = C_6H_5). Aus Anilinosafraanol mit 30%ig. H_2SO_4 bei 180–185°. Dunkelrote, alkoholhaltige Nadeln aus A., die nach dem Trocknen grün erscheinen. Schwach basisch, zll. in Eg. Rot l. in konz. H_2SO_4 u. rauchender Salzsäure, sowie in Alkali. Scheint sich bei 250° umzulagern, ist aber bis 280° nicht geschm. — *N-o-Tolyl-7-oxysafraanol*, $C_{18}H_{14}O_3N_3$ (VIII. R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus o-Toluidinosafraanol mit 25%ig. H_2SO_4 bei 175°. Rotbraune, schwach metallglänzende Körner aus A. Bis 280° nicht geschm. Scheint sich aber über 260° zu verändern. Färbt gebeizte Baumwolle lebhaft rot bis braun. — *Di-p-acetylaminoanilinoindophenol* (II. R = $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$). Aus Indophenolnatrium und Acet-p-phenylendiamin in A. + Eg. Dunkelviolettbraune Nadelbüschel aus viel A., F. 235°, blutrot l. in konz. H_2SO_4 ; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert mit Chromtrioxyd u. Eg. *Di-p-acetylaminoanilindophenol* (III. R = $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$). Schm. bei 300° noch nicht, swl. in A., zll. in Eg. Liefert mit alkoh. Kalilauge *7-p-Acetylaminoanilinosafraanol* (V. R = $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$). Blaue Flocken, wl. in allen Lösungsmitteln. — Na-Salz, $C_{25}H_{22}O_4N_3Na$. Violette Nadeln, swl. in W. Grün l. in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 das Sulfat des *N-p-Aminophenyl-7-p-phenylendiaminosafraanols* (V. R = $C_6H_4 \cdot NH_2$). Die freie Base wird durch Lösen des Sulfats in Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salzsäure erhalten und läßt sich nicht umkrystallisieren. — Sulfat. Krystalle aus verd. H_2SO_4 ; swl. Violettrot l. in Alkali, grün in konz. H_2SO_4 . Färbt tanningebeizte Baumwolle rot. — Hydrochlorid, $C_{24}H_{19}O_2N_3 \cdot 3HCl$. Rote, kupferglänzende Nadeln aus Salzsäure, ll. in W. Dissoziiert mit h. W. — *Di-1,2,3-m-xylidinoindophenol*, $C_{28}H_{27}O_2N_3$ [II. R = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,6}$]. Aus Indophenolnatrium und 1,2,3-m-Xylidin in A. + Eg. Dunkelbraune Nadeln aus Xylol, F. 280°; wl. in Eg., unl. in wss. Alkali. — *Di-1,2,3-m-xylidilindophenol*, $C_{28}H_{25}O_2N_3$ [III. R = $C_6H_3(CH_3)_2^{2,6}$]. Aus voriger

Verb. mit Chromtrioxyd in Eg. Viereckige Tafeln aus A. Färbt sich über 225° dunkel; ll. in Eg. und Bzl., unl. in wss. Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, in der Durchsicht rotbrauner Farbe. — *N-1,2,3-m-Xylidino-7-xylidinosafrol*, $C_{38}H_{25}O_2N_3$ [V. R = $C_6H_5(CH_2)_2$]. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit alkoh. KOH. Ziegelrote, mkr. Täfelchen aus A. Bei 300° noch unverändert, zll. in Eg. Hellgrün l. in konz. H_2SO_4 oder rauchender Salzsäure.

3-Methylindophenol, $C_{13}H_{11}O_2N$ (VI.). Das Na-Salz entsteht aus m-Kresol und p-Aminophenol mit Natriumhypochlorit in alkal. Lsg. Das freie Indophenol bildet spitzwinklige, metallisch grünglänzende Krystalle aus Chlf. u. Lg. Sintert gegen 120°, F. 124°. Mit roter Farbe ll. in A., Ä., Chlf. Liefert bei der Spaltung mit verd. Salzsäure Methylhydrochinon. Mit Reduktionsmitteln entsteht eine schwer krystallisierbare Leukoverb. — Na-Salz. $C_{13}H_{10}O_2NNa$. Olivgrüne, dunkelblauschimmernde Nadeln aus A. + Ä., wl. in W. — *Dibenzoyl-1,1'-dioxy-3-methyldiphenylamin*, $C_{27}H_{25}O_2N_3$. Aus voriger Verb. durch Reduktion mit Hydrosulfit u. Benzoylierung. Krystalle aus A. oder Lg., F. 132—133°; zwl. in A. und Eg., ll. in Bzl. Wird von alkoh. KOH leicht verseift. — *Di-p-toluido-3-methylindophenol*, $C_{27}H_{23}O_2N_3$. Aus 3-Methylindophenol und p-Toluidin. Zugespitzte, braunschwarze Nadeln aus A., F. 203°, zll. in A., ll. in Eg. Violett, später gelb l. in konz. H_2SO_4 . *Di-p-toluil-3-methylindophenol*, $C_{27}H_{23}O_2N_3$. Aus voriger Verb. durch Oxydation mit Chromsäure und Eg. Hellorangefarbige Nadeln aus A., F. 251°, wl. in A., zll. in Eg., sll. in Chlf. Mit blauer, bald verblassender Farbe löslich in konz. H_2SO_4 . — *N-p-Totyl-7-p-tolylylimethylsafafranol*, $C_{47}H_{23}O_2N_3$. Aus vorstehender Verb. mit alkoh. KOH. Krystalle aus Eg. Schmilzt noch nicht bei 300°, swl. in konz. H_2SO_4 mit schmutziggrüner Farbe. — *Isomeres 3-Methylindophenol* (VII.). Aus 6-Amino-3-oxy-1-methylbenzol und Phenol mit Natriumhypochlorit. Wurde nicht isoliert. Liefert mit p-Toluidin ein *isomeres Di-p-toluido-3-methylindophenol*, $C_{27}H_{25}O_2N_3$. Rotbraune Nadeln aus A., F. 178—179°. Violettblau l. in konz. H_2SO_4 , ll. in h. Bzl. und Eg. — *2-Methylindophenol*. Aus p-Aminophenol und o-Kresol mit Natriumhypochlorit. Wurde nicht isoliert. Liefert mit Anilin *Anilino-2-methylindophenol*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Krystallpulver aus Aceton + W., F. 223—224°, ll. mit roter Farbe in h. Eg., wl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter, bald verblassender Farbe. — *Isomeres 2-Methylindophenol*. Aus 6-Amino-3-oxy-2-methylbenzol und Phenol mit Natriumhypochlorit. Wurde nicht isoliert. Liefert mit Anilin *Dianilino-2-methylindophenol*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$. Braunschwarze Blättchen aus A., F. 167—168°, ll. mit roter Farbe in Bzl., zwl. in k. A., rot l. in konz. H_2SO_4 .

3-Oxyindamin, $C_{12}H_{10}ON_2 = NH-C_6H_4-N-C_6H_4-OH$. Aus p-Phenylendiamin und Phenol mit Bleisuperoxyd bei Ggw. von Dinatriumphosphat u. Natriumcarbonat. Metallisch schimmernde, dunkelbraune Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus W. oder aus Chlf. + PAe., F. 105—106°, ll. in A. mit blauer Farbe, violett in Chlf., rotviolett in Bzl., wl. mit roter Farbe in Lg., blau l. in Natronlauge und in konz. H_2SO_4 . Wird von verd. Salzsäure unter B. von Hydrochinon gespalten. Reagiert nicht glatt mit Basen. — *4-Amino-4'-oxydiphenylamin*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Aus 3-Oxyindamin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure. Krystalle aus h. W., F. 166°. Wird in alkal. Lsg. durch den Sauerstoff der Luft zu Oxyindamin reoxydiert. — *3-Oxymethylindamin*, $C_{16}H_{14}ON_2$ (IX.). Aus p-Phenylendiamin u. m-Kresol analog dem 3-Oxyindamin. Grünmetallisch schimmernde, blaue Nadeln aus verd. A. oder Bzl., F. 143 bis 144°, sll. in A. mit blauer, zll. in Ä. mit bläulichroter Farbe. Violett l. in NaOH, dunkelgrün in konz. H_2SO_4 . Liefert mit Salzsäure Methylhydrochinon. — *3-Amino-2-methylindophenol* (?) $C_{15}H_{13}ON_2$ (X.?). Analog aus p-Phenylendiamin und o-Kresol. Körner aus Lg., F. 154—155°, zll. in A. mit blauer, in Ä. mit roter Farbe. Hellgrün l. in konz. H_2SO_4 . Liefert mit Hydrosulfit *4-Amino-4'-oxy-3'-methyldiphenylamin*. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 167°. — *Phenolblau* (XI.). Aus p-Amino-

dimethylanilin und Phenol mit Natriumhypochlorit in alkal. Lsg. Krystalle aus A., F. 167°. — *Dianilinophenolblau*, $C_{26}H_{24}ON_4$. Aus Phenolblau in A. mit Anilin bei 50—60°. Braune, rosettenförmig angeordnete Nadeln aus Toluol, F. 226°, wl. in A. mit blauroter, in Aceton mit roter und in Eg. mit grünlicher Farbe, zll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit roter, bald verblassender Farbe. — *α -Naphtholblau*. Aus α -Naphthol u. p-Aminodimethylanilin mit Natriumhypochlorit in alkal. Lsg. Blaue Stäbchen aus Aceton, F. 163—164°. (LIEBIGS Ann. 392. 16—48. 17/9. [16/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) POSNER.

R. F. Weinland und Alfred Herz, Über Ferribenzoate. Wie Essigsäure, besitzt auch *Benzoessäure* die Fähigkeit, mit Eisen basische Komplexe zu bilden; den Ferribenzoaten liegen komplexe Benzoatotriferrribasen zugrunde, und zwar der Mehrzahl von ihnen die Hexabenzoatotriferrribase, $[Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_6](OH)_3$. Auch benzoensäureärmere Ferribenzoate, die vielleicht Benzoate einer Pentacetato- und einer Tribenzoatotriferrribase vorstellen, wurden beobachtet. Die Hexabenzoatobase ist zur B. einer großen Anzahl von ausgezeichnet krystallisierten Benzoaten, sowie von Salzen anorganischer SS. befähigt. — Fügt man zu einer verd. Lsg. von Na-Benzoat eine solche von $FeCl_3$, saugt den fleischroten Nd. ab u. wäscht mit k. W., so erhält man eine Verb. der ungefähren Zus. $Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_7(OH)_2$. Dieses Benzoat diene als Ausgangsmaterial zur Darst. aller anderen Salze. Während es in W. so gut wie unlöslich ist, wird es von den meisten organischen Mitteln gelöst, besonders von Chlf., Aceton und absol. A., weniger von Bzl. und Ä. Aus diesen Lsgg. erhält man, zum Teil unter Zusatz von Benzoessäure, die krystallisierten Benzoate.

Salze der Hexabenzoatotriferrribase. Durch Lösen des Ausgangsbenzoats in mit Überchlorsäure versetztem A. lassen sich die folgenden vier Ferribenzoate gewinnen: $Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_3(OH)_3(ClO_4)_3 + 3H_2O$; $Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_7(OH)(ClO_4)_4 + H_2O$; $Fe_6(C_6H_5 \cdot COO)_{15}(OH)_3(ClO_4)_3 + 5H_2O$ und $Fe_9(C_6H_5 \cdot COO)_{18}(OH)_2(ClO_4)_3 + 6H_2O$. Aus einer Lsg. des Ausgangsbenzoats in starkem A. + Platinchloridchlorwasserstoffsäure erhält man ein Salz der Zus. $Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_{15}(OH)_3(PtCl_6)_4 + 4H_2O$. Lsgg. des Ausgangsbenzoats in A. + HNO_3 liefern $Fe_6(C_6H_5 \cdot COO)_{15}(OH)_3(NO_3)_2 + 3H_2O$, durch Zusatz von W. $Fe_{12}(C_6H_5 \cdot COO)_{25}(OH)_7(NO_3)_4 + 7H_2O$. — Keines dieser Salze enthält weniger als 6 Benzoësäurereste auf 3 Fe-Atome; demnach dürfte dem Kation die Zus. $[Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_6]$, der Base die Zus. $[Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_6](OH)_3$ zukommen. Dafür spricht die analoge Zus. des Ferri- und Chromiacetato-kations. Dann sind die Perchlorate zusammengesetzt nach I., II., III. u. IV., das Chloroplatinat nach V. u. die Nitrate nach VI. u. VII. In diesen Salzen tritt die Base ein- u. zweisäurig auf. — Von der Hexabenzoatotriferrribase leiten sich Ferribenzoate ab. Löst man das Ausgangsbenzoat in Chlf. + Benzoessäure, so scheidet sich bei fortgesetztem Kochen am Rückflußkühler das Tribenzoat $[Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_3](C_6H_5 \cdot COO)_3$ aus. Ein wasserfreies Dibenzoat VIII. erhält man, wenn man das Ausgangsbenzoat in einer Patrone im SOXHLETschen App. mehrere Tage mit Bzl. extrahiert, das bei gewöhnlicher Temp. mit Benzoessäure gesättigt wurde. Das Benzoat scheidet sich aus dem im Kõlbechen befindlichen sd. Bzl. ab. Dasselbe Benzoat mit $2H_2O$ wird erhalten, wenn man statt mit Bzl. mit Ä. extrahiert.

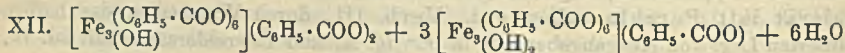
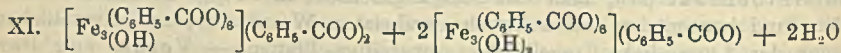
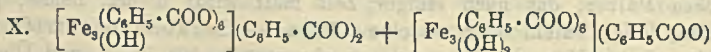
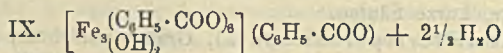
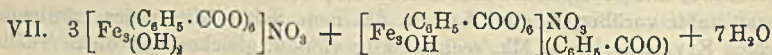
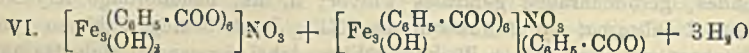
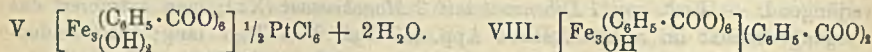
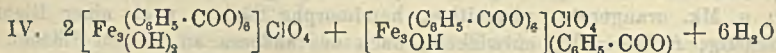
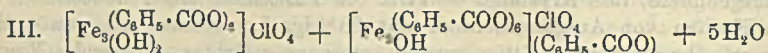
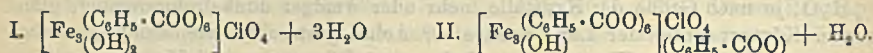
Zu einem Monobenzoat IX. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O gelangt man, indem man das Ausgangsbenzoat mit Aceton, welches in der Kälte mit Benzoessäure gesättigt wurde, mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht. Auch ein Monobenzoat mit $\frac{1}{2}$ Mol. W. konnte dargestellt werden. Das Ausgangsbenzoat, im wesentlichen ein wasserfreies Monobenzoat, gehört gleichfalls hierher. — Durch Behandeln des Ausgangsbenzoats mit Bzl., mit 96 $\frac{1}{6}$ ig. A. und Benzoessäure, bezw. mit absol. A. allein ließen sich die drei Benzoate X., XI. u. XII. gewinnen, die Verb. von je 1 Mol.

Dibenzoat mit 1, 2 und 3 Mol. Monobenzoat darstellen. Da mehrere der Benzoate frei von W. sind, dürfte das Kation kein W. enthalten und das W. der wasserhaltigen Salze zum Anion zu rechnen sein. Indessen haften diese Wassermoleküle teilweise doch ziemlich fest, insofern sie im Vakuum über H_2SO_4 bei etwa 40° sich nicht verflüchtigen. Die Existenz eines Tribenzoats der Base beweist, daß sie, obwohl in der Regel nur ein- u. zweisäurig, auch dreisäurig auftreten kann.

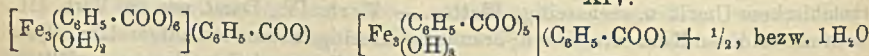
Zur Bereitung des Ausgangsbenzoats (XIII., nicht ganz rein) filtriert man ein wss. Lsg. von Eisenchloridhexahydrat in eine Lsg. von Natriumbenzoat in W. ein; der amorphe Nd. wird mit k. W. gewaschen; feines, leichtes, fleischrotes Pulver. — *Hexabenzooatotriferitribenzoat*, $[Fe_3(C_6H_5 \cdot COO)_6](C_6H_5 \cdot COO)_3$; orange gefärbtes Pulver; u. Mk. dünne, symm.-sechseckige, hellorange gefärbte Blättchen. Hält das Lösungsmittel, aus welchem es krystallisiert wurde (Chlf., Bzl., Ä., Aceton) ziemlich hartnäckig zurück. — Dibenzoat (VIII.), wasserfrei; orange gefärbtes Pulver; u. Mk. hellorange, durchsichtige Nadeln. — *Dibenzoat mit 2 H₂O*, orangerotes Pulver; u. Mk. anscheinend sechseckige, mehrflächig begrenzte, durchsichtige, hellorange gefärbte Säulen. — *Monobenzoat mit 2 1/2 H₂O* (IX.), glänzendes, dunkelrotorange gefärbtes Krystallmehl; u. Mk. vielfächige, vorzüglich ausgebildete, durchsichtige, hellorange gefärbte Krystalle. — *Monobenzoat mit 1/2 H₂O*, je nach Größe der Krystalle mehr oder weniger dunkelrotorangener, glänzender Körper; unter der Lupe nach einer Achse gestreckte, vielfächige, vorzüglich ausgebildete, rote Krystalle. — *Verb. von 1 Dibenzoat mit 1 Monobenzoat* (X.); durch Kochen von Ausgangsbenzoat mit 96%ig. A., welcher bei gewöhnlicher Temp. mit Benzoesäure gesättigt wurde; rotorange gefärbtes, glänzendes Krystallmehl; u. Mk. orangerote, vierseitige, hemimorphe Säulen, nach einer Richtung quaderartig, rechtwinklig entwickelt, nach der anderen an einigen Flächen sich verjüngend. — *Verb. von 1 Dibenzoat mit 2 Monobenzoat* (XI.); man extrahiert das Ausgangsbenzoat im SOXHLETSchen App. mit Bzl. 2–3 Tage lang; matt seidenglänzendes, gelblichorange gefärbtes Pulver; u. Mk. nadelförmige Krystalle. — *Verb. von 1 Dibenzoat mit 3 Monobenzoat* (XII.), durch 3-stdg. Erhitzen von Ausgangsbenzoat mit absol. A. am Rückflußkühler; dabei verwandelt sich das amorphe Benzoat unter vorübergehender Lsg. in das neue Salz. Glitzerndes, rötlichorange gefärbtes Krystallmehl; u. Mk. rechtwinklig vier- u. gleichseitige, dicke Täfelchen, bezw. rechtwinklige, kurze Säulen.

Hexabenzooatotriferriperchlorat (I.), Orange gefärbtes, glänzendes, krystallinisches Pulver, das nach einiger Zeit matt wird; u. Mk. flache, parallel aggregierte, lange Tafeln oder einzelne Säulen. — *Hexabenzooatotriferriperchloratbenzoat* (II.); man löst Ausgangsbenzoat in 96%ig. A. und Überchlorsäure und konzentriert auf schwach angeheiztem Wasserbade; rote Kryställchen, unter der Lupe dicke, regelmäßig sechseckige Platten. — *Verbb. von Perchlorat mit Perchloratbenzoat*. *Verb. III.*, durch Vermischen der heißen, filtrierten Lsg. von Ausgangsbenzoat in 96%ig. A. und Überchlorsäure mit sd. W.; gelborange gefärbtes, glänzendes Krystallpulver; u. Mk. vierseitige Platten von rhombischem Umriß u. sechseckige Platten. — *Verb. IV.*, Darst. wie bei *Verb. III.*, doch mit anderen Konzentrationen; braune, sechseckige Säulen mit aufgesetzten Pyramiden verliert nach dem Waschen mit verd. A. ziemlich rasch den Glanz u. zerfällt zu einem mattbraunen Pulver. — *Chloroplatinat* (V.), große, braune, rechtwinklige, lange Tafeln; wird beim Waschen, sowie beim Trocknen rasch matt u. zerfällt. — *Verbb. von Nitrat mit Nitratbenzoat*. *Verb. VI.*, glänzende Krystalle, dicke Platten von rhomboedrischem Habitus; zerfällt beim Trocknen zu einem orange gefärbten Pulver. — *Verb. VII.*, parallel aggregierte, aufeinander geschichtete, gerade abgeschnittene Tafeln, die beim Trocknen in ein mattbraunes, grobes Pulver zerfallen.

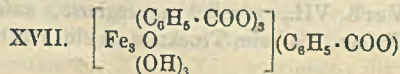
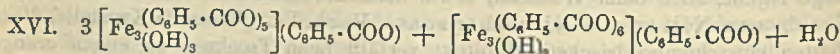
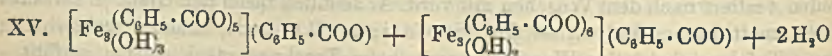
Beim Kochen des Ausgangsbenzoats mit Aceton und Benzoesäure erhält man das Monobenzoat der Hexabenzoatobase. Erhitzt man dagegen längere Zeit mit Aceton allein, so bildet sich das gut krystallisierende Benzoat, $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO})_6(\text{OH})_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Das Salz kann auch mit 1 Mol. W. erhalten werden. Weniger Benzoesäure als das Monobenzoat der Hexabenzoatobase enthalten auch die Salze $\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO})_{12}(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO})_{24}(\text{OH})_{12} + \text{H}_2\text{O}$. Das Benzoat mit 6 Benzoesäureresten auf 3 Fe-Atome konnte entweder die freie Hexabenzoatobase sein, oder es konnten ein, bezw. mehrere Benzoesäurereste ionogen, d. h. durch andere Säurereste ersetzbar, gebunden sein. Obwohl mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat der Hexabenzoatobase entsteht, braucht doch nicht die freie Hexabenzoatobase vorzuliegen, da auch Ferribenzoate, die an Benzoesäure noch wesentlich ärmer sind, das gleiche Chloroplatinat liefern. Desgleichen erhält man durch Einw. von Überchlorsäure auf die an Benzoesäure ärmeren Ferribenzoate, Perchlorate der Hexabenzoatobase, deren B. demnach durch diese anorganischen SS. begünstigt wird. Benzoesäurereste wandern aus dem Kation der Hexabenzoatobase leicht aus. Vf. nehmen in dem Benzoat 3 : 6 einen ionogenen Benzoesäurerest an; danach ist das Salz als Benzoat einer Pentabenzoatotriferri-base anzusehen.



XIII.

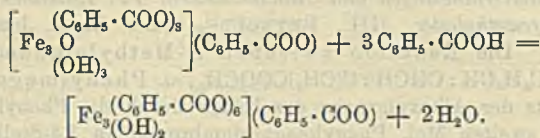


XIV.



Benzoate der Pentabenzototriферribase. Monobenzoat (XIV.). Verb. mit $\frac{1}{2}$ H₂O, braunorange gefärbtes, krystallinisches Pulver; u. Mk. durchsichtige Würfel. — Verb. mit 1 H₂O, man löst Ausgangsbenzoat in h. Aceton, filtriert, läßt krystallisieren und löst aus h. Chlf. um. Braunorange gefärbtes Pulver, etwas dunkler als das vorige Salz; u. Mk. Krystalle vom Habitus von Bipyramiden, die teilweise gerade abgeschnitten sind. — Verb. der Monobenzoate der Penta- und der Hexabenzototriферribase. Verb. XV., man löst Ferribenzoat 6:15 in h. Aceton und läßt auskrystallisieren; krystallinische, braunrote Krusten, zerrieben zimbraun; einzelne Individuen zeigen dickplattigen, scheinbar rhomboedrischen Habitus. — Verb. XVI., braune, krystallinische Kruste; einzelne Individuen sind dickplattig, ungleich sechsseitig.

Die Neigung, Benzoessäurereste aus der Hexabenzotobase abzuspalten, besitzt wss. A. in noch größerem Maße als Aceton. Der A. muß wenigstens 4% W. enthalten; in absol. und 98%ig. A. findet eine Abspaltung von Benzoessäure nicht statt. Vf. haben die Menge des W. bis 25% gesteigert und dabei gefunden, daß die Zus. des Benzoats von der Menge des W. im Verhältnis zum Benzoat u. von der Temp. abhängt. Bei gewöhnlicher Temp. erfolgt die Abspaltung nur langsam, rascher beim Sieden. Das zunächst erhaltene Prod. ist nicht einheitlich, liefert aber beim Umkrystallisieren ein Benzoat, das auf 3 Atome Fe 4 Benzoessäurereste enthält, und das infolge von Wasseraustritt aus den Hydroxylgruppen teilweise anhydriert ist: Fe₃(C₆H₅·COO)₄O(OH)₃. Auch dieses Benzoat gibt mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat der Hexabenzotobase; entsprechend wirkt Überchlorsäure. Es wird also ein Teil des Benzoats total zersetzt, und die dabei frei werdende Benzoessäure dient zur B. der Hexabenzotobase. Eine Ermittlung der Funktion der Benzoessäurereste auf diesem Wege ist also nicht möglich. In Analogie mit einem violetten, basischen Chromiacetat, Cr₃(CH₃COO)_{4,5}·(OH)_{4,5} + 14H₂O, in welchem höchstwahrscheinlich 3 Essigsäurereste nicht ionogen gebunden sind, gehören vielleicht auch hier 3 Benzoessäurereste zum Kation. Vf. haben den Körper vorläufig als Monobenzoat der Tribenzototriферribase formuliert (XVII.). Durch Einw. von Benzoessäure in Acetonlsg. geht das Kation dieses Salzes in dasjenige mit 6 Benzoessäureresten über:

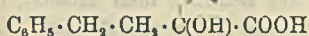
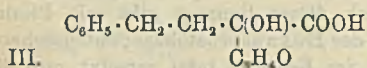
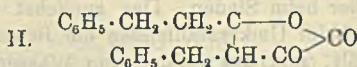
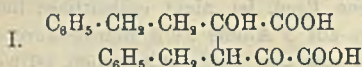


Benzoat der Tribenzototriферribase (XVII.), man erhitzt Ausgangsbenzoat mit verd. A., löst den entstandenen, nicht einheitlichen Körper in Aceton u. läßt verdunsten; dunkelbraune, sechsseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide. — Vf. stellen die bis jetzt in krystallisiertem Zustande erhaltenen Ferribenzoate (im Original) in einer Tabelle zusammen. Außer den beschriebenen existieren noch andere Ferribenzoate, die nicht näher untersucht wurden. Statt Benzoessäure andere SS. in das Anion einzuführen, gelang bis jetzt nur bei dem Hexabenzotokation, nicht jedoch bei den benzoessäureärmeren Kationen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2662—80. 28/9. [14/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

J. Bougault, *Über die Benzylbrenztraubensäure.* Zur Darst. der Benzylbrenztraubensäure, C₆H₅·CH₂·CH₂·CO·COOH, geht man besser vom *Phenyl-α-oxycrotonsäureamid*, als von der freien S. aus; bei der Verseifung dieses Amids durch Alkali entstehen neben der Benzylbrenztraubensäure als Nebenprod. mindestens 2 weitere SS., u. zwar eine einbasische Säure C₁₀H₁₇O₃N, F. 293°, ll. in Chlf., wl. in A. und

Aceton, deren Alkalisalze in k. W. wl., in h. W. zl. sind, und eine zweibasische Säure $(C_{10}H_{10}O_3)_2 \cdot 1,5H_2O$ (?), F. 100—105° unter Wasserverlust und Übergang in eine bei etwa 165° unter beginnender Zers. schm., durchsichtige M., ll. in Ä., A., Aceton, unl. in Chlf. und Bzl., deren saures K-Salz in W. wl., deren neutrales K-Salz in W. ll. ist. — Unter dem Einfluß von k. wss. Natronlauge erleidet die Benzylbrenztraubensäure die Aldolkondensation, wobei die zweibasische Säure $(C_{10}H_{10}O_3)_2$ (I), F. 168—169° unter Zers., ll. in A., Ä., wl. in Chlf. u. Bzl., entsteht. Durch sd. verd. Natronlauge wird diese S. ziemlich rasch, hauptsächlich unter B. von Benzylbrenztraubensäure, zers., während sd. verd. SS. eine Lactonisierung hervorruft. Das unter Abspaltung von CO_2 entstehende *Lacton* (II.) schm. bei 118° und ist in A. und Ä. ll., in PAe. unl.

Unter dem Einfluß von k. verd. Natronlauge kondensieren sich 1 oder 2 Mol. Benzylbrenztraubensäure mit 1 Mol. Aceton. *Acetonbenzylbrenztraubensäure*, $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, krystallisiert mit 1 Mol. W., F. 61°, wasserfrei 98°, unl. in W., l. in Chlf., Aceton, A., weniger in Ä., l. in sd. Bzl.; wird durch sd. verd. Natronlauge u. a. in Benzylbrenztraubensäure und Aceton gespalten, durch Einw. von HCl in die Säure $C_{13}H_{14}O_3$, F. 95°, verwandelt. *Aceton-*



dibenzylbrenztraubensäure, $C_{23}H_{26}O_7$ (III), F. 178°, l. in A. und Aceton, unl. in W., Chlf., Bzl., wl. in Ä., liefert bei der Behandlung mit HCl mindestens 2 Dehydrationsprodd., von denen das eine, $C_{23}H_{20}O_4$, bei 124° schm., neutral reagiert, in Chlf. ll., in Ä. wl. ist und wahrscheinlich das Anhydrid einer zweibasischen S. oder ein Dilacton ist, während das zweite Prod. eine zweibasische S., F. 146°, wl. in Ä., vorstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 477—80. [26/8*].) DÜSTERBEHN.

Marie Reimer und Grace Potter Reynolds, *Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Cinnamalestern*. IV. *Reaktionen mit α -Methylcinnamalelessigsäuremethylester*. (III., REYNOLDS, Amer. Chem. Journ. 46. 198; C. 1911. II. 1447.) Die Reaktion zwischen α -Methylcinnamalelessigsäuremethylester, $C_6H_5CH:CHCH:C(CH_3)COOCH_3$, u. Phenylmagnesiumbromid besteht im Ersatz der Alkoxygruppe des Esters durch die Phenylgruppe und der Addition eines zweiten Mol. Phenylmagnesiumbromid in 1,4-Stellung. Als Endprodd. entstehen zwei isomere Ketone, $C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, F. 112° und F. 85°, die sowohl eine Äthylenbindung, als auch zwei verschiedene asymmetrische C-Atome enthalten. Bei geometrischer Isomerie müßte durch Oxydation der beiden Ketone an der Äthylenbindung dieselbe Ketosäure entstehen. In Wirklichkeit werden aber zwei isomere Ketosäuren gebildet. Es sind demnach racemische Verbb. Das hochschm. Keton reagiert in der Kälte mit Phenylmagnesiumbromid und gibt quantitativ einen tertiären Alkohol. Auf das niedrigschm. Keton wirkt dagegen dieses Reagens auch bei langem Kochen in äth. Lsg. nicht ein. Obgleich die beiden Ketone zweifellos optisch isomer sind, muß ihre Konfiguration bis zu einem gewissen Grade fixiert sein.

Auch beim Benzylmagnesiumbromid besteht die erste Rk. im Ersatz der Alkoxygruppe des Esters durch die Benzylgruppe. Aus dem als Zwischenprod. entstehenden Keton werden zwei Prodd. gebildet. Ein Keton, $C_6H_5CH:CHCH(CH_2C_6H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, durch Addition von Benzylmagnesiumbromid in 1,4-Stellung, und durch Addition in 1,2-Stellung ein tertiärer Alkohol, $C_6H_5CH:$

CHCH : C(CH₃)C(CH₂C₆H₅)₂OH, der spontan W. abspaltet und in einen KW-stoff, C₆H₅CH : CHCH : C(CH₃)C(CH₂C₆H₅) : CHC₆H₅, übergeht.

Bei der Rk. mit Äthylmagnesiumbromid konnte als primäres Reaktionsprod. nur ein tertiärer Alkohol, C₆H₅CH : CH : C(CH₃)C(C₂H₅)₂OH, isoliert werden, der entsprechend wie bei der Rk. mit Benzylmagnesiumbromid aus einem Zwischenketon durch 1,2-Addition entsteht.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Unterss. mit α -Methylcinnamalelessigsäuremethylester und anderen Estern dieser Reihe und zum Vergleich die Ergebnisse mit den entsprechenden Benzalestern zusammengestellt. Da die Verss. mit den Cinnamalestern weitgehend durch sekundäre Rk. beeinflusst werden, sind die Ausbeuten nicht quantitativ:

	Mg-Verb.	Durch 1,4- Addition gebildetes Prod. %	Durch Ersatz von OR und 1,4-Addition gebild. Prod. %	Durch Ersatz von OR und 1,2-Addition gebild. Prod. %
C ₆ H ₅ CH : CHCH : C(CN)COOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ C_2H_5MgBr \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 100 \\ 100 \end{array} \right\}$	—	—
C ₆ H ₅ CH : CHCH : C(COOR) ₂	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 95 \\ 76 \end{array} \right\}$	—	—
C ₆ H ₅ CH : CHCH : C(C ₆ H ₅)COOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right\}$	87	—
C ₆ H ₅ CH : CHCH : CHCOOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ C_2H_5MgBr \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right\}$	79	—
C ₆ H ₅ CH : CHCH : C(CH ₃)COOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ C_2H_5MgBr \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right\}$	100	—
C ₆ H ₅ CH : C(CN)COOR . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 100 \\ 100 \end{array} \right\}$	—	—
C ₆ H ₅ CH : C(COOR) ₂	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 100 \\ 100 \end{array} \right\}$	—	—
C ₆ H ₅ CH : C(C ₆ H ₅)COOR . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 100 \\ — \end{array} \right\}$	—	100
C ₆ H ₅ CH : CHCOOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 50 \\ — \end{array} \right\}$	50	—
C ₆ H ₅ CH : C(CH ₃)COOR	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5MgBr \\ CH_3MgJ \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 4 \\ — \end{array} \right\}$	96	—

Die Tabelle zeigt, daß der Reaktionsverlauf bei den Estern, die einen stark positiven oder einen stark negativen α -Substituenten enthalten, in beiden Reihen der gleiche ist. Verschieden ist in den beiden Reihen der Reaktionsverlauf bei den Estern, die eine Phenylgruppe oder ein H-Atom in α -Stellung enthalten. Schlüsse auf die Ursachen dieses abweichenden Verhaltens können erst gezogen werden, wenn noch andere isomere Cinnamalester untersucht sein werden.

Experimentelles. α -Methylcinnamalelessigsäure wurde zuerst durch PERKINsche Synthese dargestellt. Später zeigte es sich, daß die Verwendung des schwer zugänglichen Propionsäureanhydrids dadurch vermieden werden kann, daß man ein Gemisch aus Zimtaldehyd, Propionylchlorid und viel überschüssigem Natriumpropionat 6 Stdn. lang auf 160° erhitzt. Ausbeute 60%. Durch Kochen mit 3%ig.

methylalkoh. HCl wurde die Säure in den *Methylester*, $C_{18}H_{14}O_2$, übergeführt. Lange, farblose Nadeln, F. 91°.

Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid. Das aus 1 Mol. Ester und 6 Mol. Mg-Verb. in der üblichen Weise erhaltene Reaktionsprod. wird mit k., verd., alkoh. KOH behandelt, der A. entfernt, der Rückstand mit W. extrahiert und der in W. unl. Anteil durch Dest. mit Wasserdampf von Diphenyl befreit. Durch Extraktion des Rückstandes mit Ä. erhält man dann ein rotes Öl, aus dem allmählich α -Methyl- β -phenyl- γ -benzalbutyrophenon, $C_{24}H_{22}O = C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, ausscheidet. Ausbeute 16%. Büschel weißer Nadeln (aus sd. Methylalkohol), F. 112°, ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Ä., wl. in Lg., w. A. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine glänzend orangefarbige Lsg. Fügt man eine Lsg. von 4 g des Ketons in absol. Ä. zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 6 g Phenylmagnesiumbromid, so scheidet sich sofort eine weiße, kristallinische Mg-Verb. aus, die bei der Zers. in üblicher Weise 2-Methyl-1,1,3,5-tetraphenyl-4-penten-1-ol, $C_{30}H_{28}O = C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(CH_3)C(C_6H_5)_2OH$, gibt. Prismen (aus Methylalkohol), die bei 132° erweichen und bei 150° schm. Sll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf., sd. A., wl. in Lg. Entwickelt bei Einw. von C_2H_5MgBr Gas und gibt bei Zers. der Mg-Verb. wieder die ursprüngliche Verb. (Verhalten der tertiären Alkohole). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht das Lacton der γ -Hydroxytriphenylmethylbuttersäure, $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3CCH(CH_3)CH(C_6H_5)COO$. Feine weiße Nadeln (aus Aceton), F. 137°, ll. in Chlf., Aceton, swl. in Ä., Methylalkohol. Ist unl. in h. Sodaslg., wl. in wss. KOH, ll. in KOH bei Ggw. von etwas A. Nach dem Verdampfen des A. wird das Lacton aus der eiskalten wss. Lsg. durch S. wieder unverändert ausgefällt.

Bei Einw. von Br in Chlf. geht das Keton (F. 112°) in Dibrom- α -methyl- β -phenyl- γ -benzalbutyrophenon, $C_{24}H_{22}OBr_2 = C_6H_5CHBrCHBrCH(C_6H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, über. Feine, weiße Nadelchen (aus Chlf. + Methylalkohol), F. 180° unter Zers., ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., swl. in A. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge eines bei 115° schm. und bei ca. 180° sich zers. Verb., die wahrscheinlich ein isomeres Dibromadditionsprod. darstellt. — Methylphenylbenzoylpropionsäure, $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5COCH(CH_3)CH(C_6H_5)CO_2H$, entsteht aus α -Methyl- β -phenyl- γ -benzalbutyrophenon (F. 112°) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton. Feine, weiße Nadeln (aus Chlf. + Lg.), F. 131°, sll. in Chlf., Ä., A., wl. in Lg., k. W. Wurde durch methylalkoh. HCl in den *Methylester*, $C_{18}H_{18}O_2$, übergeführt. Dicke Platten (aus Methylalkohol), F. 105°, sll. in Chlf., Aceton, Ä., swl. in Lg. Aus der Mutterlauge konnte eine geringe Menge einer bei 87° schm. Esters isoliert werden.

Aus dem öligen Rückstand, der nach dem Auskrystallisieren des Ketons (F. 112°) zurückbleibt, scheidet sich beim Behandeln mit Methylalkohol allmählich das isomere α -Methyl- β -phenyl- γ -benzalbutyrophenon, $C_{24}H_{22}O = C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, aus. Kann durch wiederholte Extraktion mit k. absol. A. von dem hoch schm. Isomeren getrennt werden. Dicke, weiße Nadeln (aus absol. A.), F. 85°, sll. in Chlf., Ä., absol. A., Bzl., Aceton, wl. in Lg. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine rötlichgelbe Lsg. Geht beim Kochen mit methylalkoh. HCl, sowie beim Kochen mit alkoh. KOH in das hoch schm. Isomere über. Bei der Einw. von Br in Chlf. wird in geringer Menge das Dibromid des hoch schm. Ketons (F. 180°) gebildet. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht eine mit dem Oxydationsprod. des hoch schm. Ketons isomere Methylphenylbenzoylpropionsäure, $C_{17}H_{16}O_3$. Weiße Nadelchen (aus Chlf. + Lg.), F. 145°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., A., fast unl. in Lg., k. W. Geht beim Stehen mit methylalkoh. HCl quantitativ in den bei 105° schm. Ester über, der auch aus der S. (F. 131°) erhalten worden war. Wahrscheinlich wird die S. (F. 145°) unter dem Einfluß von HCl zur S. (F. 131°) isomerisiert.

Reaktionen mit Benzylmagnesiumbromid. *Methylphenylbenzylbenzal-1,3-pentadien*, $C_{20}H_{24} = C_6H_5CH : CHCH : C(CH_3)C(CH_2C_6H_5) : CHC_6H_5$, aus Methylcinnamalessigsäuremethylester und viel überschüssiger Mg-Verb. Scheidet sich aus dem öligen Reaktionsprod. beim Stehen aus. Krusten, gelber, irisierender Nadeln (aus Chlf. + Methylalkohol), F. 117° , sl. in Chlf., l. in Lg., Ä., Aceton, swl. in A. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ im Aceton nur Benzoesäure. — Der fl. Rückstand des Reaktionsprod. wurde 3 Stdn. lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt, um event. vorhandenen tertiären A. (α, α -Dibenzyl- β -methyl- δ -benzalcrotonylalkohol) zu zers. Beim Eingießen der Lsg. in W. scheidet sich kein KW-stoff $C_{20}H_{24}$ mehr aus. Der gelben Lsg. kann aber durch Ä. α -Methyl- β -benzyl- γ -benzalpropylbenzylketon, $C_{26}H_{30}O = C_6H_5CH : CHCH(CH_2C_6H_5)CH(CH_3)COCH_2C_6H_5$, entzogen werden. Gelbe, viscose Fl., Kp_{20} 265° . Reagiert mit C_2H_5MgBr nicht. Ausbeute an Keton 65%, an KW-stoff 30%.

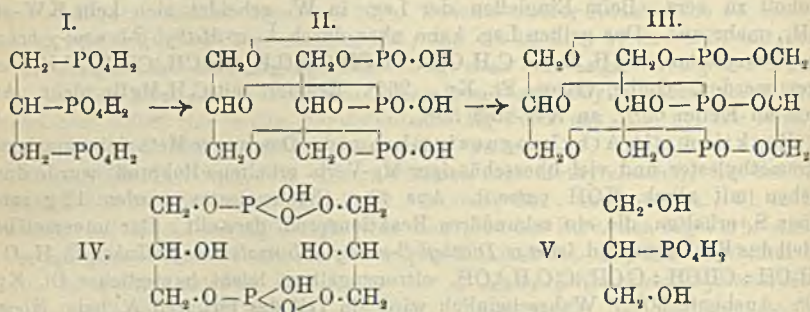
Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid. Das aus α -Methylcinnamalessigsäuremethylester und viel überschüssiger Mg-Verb. erhaltene Rohprod. wurde durch Kochen mit alkoh. KOH verseift. Aus 43 g Cinnamalester wurden 12 g roher, gelber S. erhalten, die ein sekundäres Reaktionsprod. darstellt. Der unverseifbare Anteil des Reaktionsprod. ist α, α -Diäthyl- β -methyl- δ -benzalcrotonylalkohol, $C_{16}H_{22}O = C_6H_5CH : CHCH : C(CH_3)C(C_2H_5)_2OH$, citronengelbes, leicht bewegliches Öl, Kp_{20} 200° . Ausbeute 30%. Wahrscheinlich wird ein Teil des tertiären A. beim Kochen mit der alkoh. KOH zers. Entwickelt mit C_2H_5MgBr Gas u. gibt beim Zersetzen der Mg-Verb. wieder denselben tertiären A. (Amer. Chem. Journ. 48. 206—23. Sept. [Mai.] BARNARD Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

A. Contardi, *Einwirkung konzentrierter Phosphorsäure auf Glycerin*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. S. 186.) Werden gleiche Moleküle Glycerin und kristallisierter Phosphorsäure im Vakuum (18—20 mm Hg) 10—12 Stdn. auf 130° erhitzt, so entsteht nach CARRÉ (Ann. Chim. et Phys. [8] 5. 365; C. 1905. II. 390; vgl. auch C. 1904. I. 257. 431; II. 508) unter Abspaltung von W. der Mono-, Di- und Triphosphorsäureester des Glycerins. Demgegenüber weist Vf. nach, daß bei dieser Rk. die Hälfte der angewendeten Phosphorsäure zur B. von Glycerotriphosphorsäure verbraucht wird, während die andere Hälfte gewöhnliche (α - und β -)Glycerophosphorsäure liefert, und der Rest des Glycerins unangegriffen zurückbleibt. Dagegen erhält man bei Verwendung von 3 Mol. H_3PO_4 auf 1 Mol. Glycerin unter denselben Bedingungen quantitativ Glycerotriphosphorsäure (Rk. 1). Dieser letztere mit 1 Mol. Glycerin von neuem verestert (Rk. 2) bildet einen wenig stabilen Diester (Diglycerotriphosphorsäure), verschieden von dem von CARRÉ erhaltenen. Verestert man Glycerotriphosphorsäure (aus Rk. 1) mit 2 Mol. Glycerin, bzw. die durch Rk. 2 entstandene Diglycerotriphosphorsäure mit 1 Mol. Glycerin, so erhält man dasselbe Resultat wie bei Veresterung molekularer Mengen Glycerin und H_3PO_4 , nämlich den schon von CARRÉ beschriebenen neutralen Triester. Aus diesen Tatsachen zieht Vf. den Schluß, daß dieser Triester Triglycerotriphosphorsäure (I) ist, die CARRÉsche Formel zu verdreifachen ist. Die experimentelle Bestätigung durch Best. des Mol.-Gew. ist aber wegen der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht durchführbar. Die Rk. würde dann von der Glycerotriphosphorsäure (I) über die Diglycerotriphosphorsäure (II) zur Triglycerotriphosphorsäure (III) führen. Dem CARRÉschen Diester kommt wahrscheinlich Formel IV. zu; seine Überführung in den neutralen Triester läßt sich dann durch Einw. von β -Glycerophosphorsäure (V) erklären.

Experimenteller Teil. 1. Darst. der *Glycerotriphosphorsäure*. Als Vergleichsflüssigkeiten dienten Lsgg. von 32,1 g kristallisierter H_3PO_4 u. 9,2 g wasserfreiem Glycerin im Liter verestert (Lsg. A) und unverestert (Lsg. B). Titration

mit Uranylacetat (1 cem = 0,005 P₂O₅) ergibt in Lsg. A nur $\frac{2}{3}$ der H₃PO₄ wie in Lsg. B. Nach Zerstörung der organischen Substanz mit HNO₃ dagegen findet man in Lsg. A die gesamte vorhandene Menge (als Magnesiumpyrophosphat). *Freie Säure*, C₃H₅(H₂PO₄)₃. Dickfl., leicht gelblicher Sirup mit W. und A. in allen Verhältnissen mischbar. Wird bei tiefer Temp. fest und zerreibbar. Gibt mit HNO₃ u. Ammoniummolybdat die POSTERNAKsche Phytinreaktion (vgl. C. 1904. II. 717). Ist optisch-inaktiv. Wird beim Kochen mit Ba(OH)₂ nicht verseift. — *Ba-Salz*, C₃H₅(BaPO₄)₃ + H₂O.



2. Einw. eines Grammoleküls Glycerotriphosphorsäure auf 1 Mol. Glycerin. *Diglycerotriphosphorsäure*. Man erhitzt im Vakuum (18–20 mm Hg) unter langsamem Durchleiten von trockenem H auf 120–130° bis der Gewichtsverlust 3 H₂O beträgt. Zerfällt bei Berührung mit W. in Glycerin und Glycerotriphosphorsäure, die wss. Lsg. gibt beim Sättigen mit Ba(OH)₂ das schon beschriebene Ba-Salz dieser letzteren.

3. Einw. von 1 Mol. Glycerotriphosphorsäure auf 2 Mol. Glycerin, bzw. von 1 Mol. Diglycerotriphosphorsäure auf 1 Mol. Glycerin liefert den *neutralen Triester* von CARRÉ C₃H₅PO₄. — 4. Beim Erhitzen von *Triacetin* mit 3 H₃PO₄ auf 120° werden die drei Acetyle quantitativ gegen die Phosphorsäurereste ausgetauscht unter B. von Glycerotriphosphorsäure. Ebenso wirkt Glycerotriphosphorsäure (B. von Diglycerotriphosphorsäure) dagegen nicht mehr Diglycerotriphosphorsäure.

5. Einw. gleicher Moleküle Glycerin und H₃PO₄. *Triglycerotriphosphorsäure*. Wird die veresterte Mischung, gel. in W., mit Uranylacetat titriert, so findet man die Hälfte der angewendeten H₃PO₄. Beim Sättigen mit Ba(OH)₂ wird ebenfalls die Hälfte der H₃PO₄ gefällt, u. zwar als Ba-Salz der Glycerotriphosphorsäure, C₃H₅(BaPO₄)₃ + H₂O. (Gazz. chim. ital. 42. II. 270–82. 31/8. Chem. organ. Lab. der Landw. Hochschule.) CZESENSKY.

A. Reclaire, *Terpene und ätherische Öle*. Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. 36. 1125–26. 28/9. 1150–52. 3/10. 1161–62. 5/10.) BLOCH.

John Edward Purvis und Nial Patrick Mc Cleland, *Die Absorptionsspektren einiger Substanzen mit zwei Benzolkernen*. Die Absorptionsspektren von *Diphenylmethan*, *Phenyl-2,4-xylylmethan*, *Benzophenon*, *Phenylbenzylketon*, *Dibenzylketon*, *Diphenylamin*, *Benzylanilin*, *Dibenzylamin*. *Diphenyläther*, *Phenylbenzyläther*, *Hydrazobenzol* und *Azobenzol* wurden bestimmt. Im Diphenyl sind die Schwingungen durch die Nähe der beiden Kerne fast ganz aufgehoben, während Diphenylmethan deutlich entwickelte Bänder besitzt; daß die Persistenz derselben durch das Zusammenwirken beider Kerne zustande kommt, lehrt die geringere Persistenz der Bänder des Phenyl-2,4-xylylmethans, bei dem die Schwingungen des einen Kerns

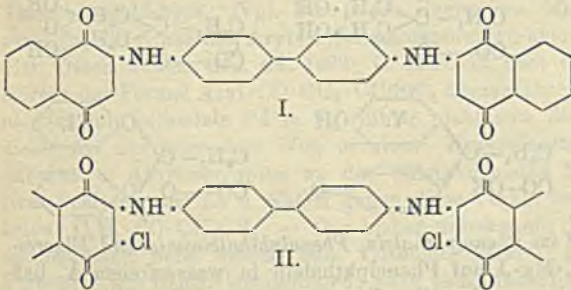
durch die beiden Methylene gehemmt sind. Die Ketone und Amine haben ein Band gemeinsam, das dem Carbonyl, bezw. dem Stickstoff zuzuschreiben ist. Die beiden benachbarten NH-Gruppen im Hydrazobenzol wirken ebenso aufeinander wie die Phenyle im Diphenyl; dagegen scheint die Azogruppe ein selbständiges Schwingungszentrum zu sein. Diphenyläther und Phenylbenzyläther haben zwei ähnliche Bänder wie Anisol; im Diphenyläther stören sich die beiden Phenyle wieder, was im Phenylbenzyläther weniger stark auftritt. Im Spektrum des Anisoldampfes korrespondieren zwei Bändergruppen mit zwei Bändern des Lösungsspektrums. — *Quecksilberdiphenyl*, *Quecksilberdibenzyl* und *Triphenylarsin* sind sehr durchlässig. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1514—24. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Kurt Brass, *Über die Oxydation von Anilidochinonen zu Benzidinderivaten*. (Vgl. PUMMERER, BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1647; C. 1911. II. 208.) Das *N,N'*-Bis- α -naphthochinonyl-2-benzidin (I.) erhält man aus 2-Anilino- α -naphthochinon (2 Mol.) in konz. H_2SO_4 mittels Mangansuperoxyd; dunkelbraune Flocken. Die Rk. ist ein Analogon der von KADIERA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3575; C. 1905. II. 1726) beobachteten Oxydation des Diphenylamins zu Diphenylbenzidin. Die Konstitution des obigen Oxydationsprod. ist dadurch bewiesen, daß es bei der Spaltung mittels schmelzenden Kalis Benzidin liefert, daß das 2-Anilino-3-chlor- α -naphthochinon in analoger Weise das *N,N'*-Bis- α -naphthochinonyl-2-benzidin gibt, und daß das 2-p-Toluidino- α -naphthochinon die Rk. nicht zeigt. Die Rk. ist vielleicht durch

die intermediäre B. eines tetraarylierten Hydrazins und die Umlagerung des letzteren zum Benzidin zu erklären.

Das *N,N'*-Bis- α -naphthochinonylbenzidin ist bisher nicht in analysenreinem Zustand erhalten worden. — *N,N'*-Bis-3-chlor- α -chinonyl-2-benzidin (II.). Beim Ein-

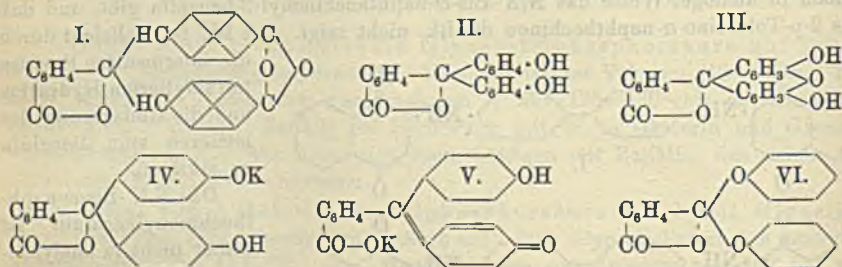


tragen von Braunstein in eine Lsg. von 2-Anilino-3-chlor- α -naphthochinon. Granatrote Prismen und Nadeln aus Nitrobenzol, F. 325° (Zers.); unl. in A. u. Ä., spurensweise l. in h. Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blauvioletter Farbe. Gibt bei der Kalischmelze Benzidin. Aus der goldgelben Hydrosulfidküpe erhält man auf Baumwolle eine rotviolette, sehr waschechte Färbung, die auch von konz. HCl nicht verändert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2529—33. 28/9. [2/8.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Bernardo Oddo und Ettore Vassallo, *Über die Konstitution der Phthaleine und ihrer Derivate*. Es werden die verschiedenen, bisher für das Phenolphthalein aufgestellten Formeln diskutiert und verworfen. Die Formel der Vff. (I.) ist eine Modifikation der BAEYERschen (II.), bei welcher statt der beiden Hydroxylgruppen eine ätherartige Bindung der beiden entsprechenden C-Atome durch zwei O-Atome angenommen wird. Diese Formel entspricht am besten der Tatsache, daß das Phenolphthalein bei der Einw. von Äthylmagnesiumverbb. (vgl. auch ODDO, Gazz. chim. ital. 41. I. 709—16; C. 1911. II. 791) kein Äthan liefert, also keine OH-Gruppen enthalten kann. Ebenso gibt es mit NH_3 in wasserfreien Lösungsmitteln kein NH_4 -Salz. Die Beständigkeit der CO-Gruppe des Lactonringes gegen GRIGNARDSches Reagens ist eine den Phthaleinen gemeinsame Eigenschaft, so liefert

auch das Fluorescein (III.) nur 2 Mol. Äthan entsprechend zwei aktiven H-Atomen. Dieses im Gegensatz zu anderen Lactonen stehende Verhalten wird durch sterische Hinderung gedeutet. Diese Auffassung findet eine Stütze auch durch das Verhalten des Phenolphthaleins bei der Imidierung und Oximierung. Nur das Anhydrid-O-Atom des Lactonringes wird durch :NH, bezw. :NOH ersetzt, ein weiteres Molekül NH₃, bezw. H₃N·OH tritt nicht mehr in Rk. In Übereinstimmung mit der von den Vf. aufgestellten Formulierung zeigt auch das Phenolphthaleinimid nur ein aktives H-Atom, ebenso sein Diacetylderivat, dagegen nicht mehr das Triacetylderivat. Formel I. gilt nur für die freie Verb., durch Alkalien wird der C-O-Vierring leicht aufgespalten. Für die Salze, z. B. das Monokaliumsalz werden zwei Formeln IV. u. V. aufgestellt, von denen V. für die wahrscheinlichere erklärt wird, während die Salze des Phenolphthaleinimids möglicherweise analog IV. konstituiert sind. Endlich wird für die Konstitution des freien Phenolphthaleins noch Formel VI. in Betracht gezogen. Die endgültige Entscheidung zwischen beiden Formeln (I. und VI.) behalten sich Vf. noch vor. Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergab die kryoskopische Methode in Anilin den dreifachen, in Phenol, Veratrol und Dimethylanilin den normalen Wert; desgleichen lieferte die ebullioskopische Methode in konz. Lsgg. das einfache, in verd. das doppelte Molekulargewicht.

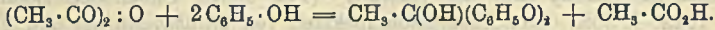


Bestimmung des aktiven H im Phenolphthalein, Phenolphthaleinimid und Fluorescein. Durch Einw. von C₂H₅·Mg·J auf Phenolphthalein in wasserfreiem Ä. ließ sich kein aktives H nachweisen. Dasselbe Resultat lieferte Verwendung von Isoamyläther für C₂H₅·Mg·J und Pyridin als Lösungsmittel für das Phthalein. Bei Fluorescein findet man unter denselben Bedingungen zwei aktive H-Atome im Molekül. Das Phenolphthaleinimid besitzt ebenso wie sein Diacetylderivat (F. 254 bis 256°) ein aktives H-Atom, während sein *Triacetylderivat* — erhalten durch 7-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid am Rückflußkühler; trikline Krystalle, F. 238° — nicht in Rk. tritt.

Additionsprodukte des Fluoresceins mit Pyridin, unbeständige Krystalle, verlieren leicht Pyridin u. gehen allmählich in das Monopyridinsalz über. 1. C₂₀H₁₃O₅·(C₅H₅N)₂, orangefarbene Kryställchen aus wasserfreiem Bzl.; F. 95°; II. in A. unter Zers., I. in Ä., unl. in Bzl., unl. in PAe. 2. C₂₀H₁₃O₅·(C₅H₅N)₃, Krystalle aus Ä.; F. 95° (? der Ref.). (Gazz. chim. ital. 42. II. 204—36. 31/8. [Juli.] Pavia. Chem. Inst. d. Univ.)
CZESNSKY.

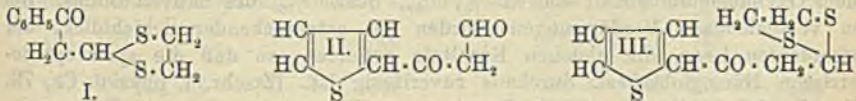
E. Vassallo, *Über das Acetin des Phenols*. Vorläufige Mitteilung. Bei seinen gemeinsam mit B. ODDO unternommenen Unters. über die Konstitution der Phthaleine und ihrer Derivate (s. vorst. Ref.) hat Vf. auch die Kondensation von Phenolen mit einbasischen Fettsäuren, bezw. deren Anhydriden untersucht. Bei Wiederholung der Verss. von RASINSKI (Journ. f. prakt. Ch. 26. 53; C. 82. 665), aber unter Verwendung von konz. H₂SO₄ anstatt ZnCl₂, ist er zu anderen Resul-

taten gekommen. Vf. hat sich zunächst auf die Kondensation von Phenol mit Acetanhydrid, bzw. Essigsäure beschränkt. Das so erhaltene Acetein des Phenols ist ein amorphes Prod., dem Vf. die Formel $(C_6H_5O)_2C(OH) \cdot CH_3$ beilegt. Die Konstitution der beiden Phenolreste nimmt er als analog derjenigen des Phenolphthaleins an. Die neue Verb. hat Indicator-eigenschaften und bildet ein Monoacetylderivat. Die Rk. verläuft analog der B. von Phenolphthalein nach folgendem Schema:



Methyldiphenolcarbinol, Acetein des Phenols, $C_{14}H_{14}O_3$. B. Durch Erhitzen von Phenol und Acetanhydrid mit konz. H_2SO_4 , bis eine herausgenommene Probe mit Alkali Rotfärbung gibt, wobei die Temp. 130° nicht übersteigen darf. Bei Anwendung von Essigsäure statt Acetanhydrid muß man auf 145° erhitzen. Blutrote, amorphe M., aus Isoamylalkohol durch Bzl. gefällt; F. 228—232°; sll. in A., Aceton u. den höheren Alkoholen, wl. in Ä., Lg., unl. in Bzl., PAe.; sll. in verd. Alkalien mit carminroter, in konz. mit ziegelroter Farbe, wird aus der alkal. Lsg. durch verd. SS. gefällt. — *Monoacetylderivat.* Grüne, amorphe M. aus Bzl. + Lg.; F. ca. 133° ; sll. in Aceton, ll. in Bzl., l. in A., swl. in Lg., unl. in PAe.; gibt mit Alkali rote Lsgg., l. in konz., swl. in verd. SS. (Gazz. chim. ital. 42. II. 237—43. 31/8. [Juli.] Pavia. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

C. Kelber und A. Schwarz, *Über Ketoaldehyde. Mercaptale des Benzoyl- und Thienoylacetaldehyds.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 437; C. I. 651.) Es wurde versucht, die Äther der Aryl-(β, β -dimercaptovinyl)-ketone, $Aryl \cdot CO \cdot CH \cdot CH : C(SR)_2$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1693; C. 1911. II. 548) durch Anlagerung von H im Körper der Formel $Aryl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SR)_2$ überzuführen. Die katalytische Hydrogenisation mit kolloidale Pd in Eg. führte nicht zum Ziel. Dagegen wurden Verbb. dieser Art auf folgendem Weg erhalten: Benzoylacetaldehyd kondensiert viel mit Äthylen- u. Äthylmercaptan zu den entsprechenden Mercaptalen. Bei der reduktiven Spaltung mit Zn u. NaOH geben diese Verbb. neben Mercaptan Äthylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2CH_3$. — Der bisher unbekannte *Thienoylacetaldehyd* (II.) kondensiert sich beim Stehen zum Trithienoylbenzol. Der Aldehyd zeigt ähnliche Farbenrk. wie Benzoylacetaldehyd; auch sein Monoxim gibt auffallende Farbenrk. Die Kondensation mit Äthylenmercaptan ergibt die Verb. (III.).



Experimenteller Teil. *Äthylenmercaptal des Benzoylacetaldehyds, $C_{11}H_{12}OS_2$* (I); aus Benzoylacetaldehyd, Äthylenmercaptan und HCl-Gas; II. Blättchen (aus Lg.); F. 80° ; bräunt sich am Licht. — *Äthylmercaptal des Benzoylacetaldehyds, $C_{13}H_{18}OS_2 = C_6H_5CO \cdot CH_2CH(SC_2H_5)_2$* ; in gleicher Weise dargestellt; sll. Nadeln (aus A.); F. $46-47^\circ$; färbt sich am Licht gelblich. — *Thienoylacetaldehyd, (II.)*; aus Methylthienylketon, Ameisensäureäthylester und Na-Äthylat entsteht das Na-Salz des Aldehyds, ein weißer, kristallinischer, in trockenem Zustand haltbarer Nd.; beim Erwärmen der wss. Lsg. tritt Spaltung in die Komponenten ein; die wss. Lsg. des Salzes gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Farbe, ebenso mit Ferrosulfat und A. Das gelbe Silbersalz wird beim Erwärmen rasch reduziert. Der mit H_2SO_4 freigemachte Aldehyd bildet ein dickfl. gelbes, ätherlösliches Öl und liefert eine kristallinische Natriumbisulfiterbindung. — *Monoxim, $C_7H_7O_2NS$* ; silberglänzende, ll. Tafeln (aus A.); F. $106-107^\circ$ unter Gelbfärbung; gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die durch Na-Acetat in Blau übergeht. — *Äthylenmercaptal des Thienoylacetaldehyds,*

$C_9H_{10}OS_2$ (III.); zll., derbe Krystalle (aus Lg.); F. 98—99°. — *Trithienoylbenzol*, $C_{21}H_{12}O_2S_3$; flache, wl. Nadeln (aus Xylol oder Äthylenbromid); F. 212—213°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2484—89. 28/9. [31/7.] Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Ch. d. Univ. Erlangen.) BLOCH.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Derivate des Naphthalins in Lösung und als Dämpfe*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 2318; C. 1912. I. 568.) Die Absorptionsspektren von *Naphthalin*, α - und β -*Chlor-naphthalin*, α - und β -*Bromnaphthalin*, α - und β -*Naphthol*, α - u. β -*Naphthachinon*, α - und β -*Naphthylamin*, α - und β -*Nitronaphthalin*, α -*Nitro- β -naphthylamin*, *Acenaphthen*, *4-Chlor*, *4-Brom*- u. *4-Jodacenaphthen* wurden in A. bestimmt. In allen Fällen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen α - und β -Substitution. Bei den Halogen- und Oxyderivaten ist das Spektrum des Naphthalins nicht sehr verändert, wohl aber bei den Nitro- und Aminderivaten, sowie bei den Chinonen. Durch Neutralisation wird das Spektrum der Amine dem des Naphthalins wieder nähergebracht; diese Wrkg. bleibt beim Nitronaphthylamin aus. Jod dämpft die Schwingungen der Stammsubstanz wieder sehr stark. Zum Unterschied vom Bzl. sind die Spektren der Dämpfe von Naphthalin u. einigen Derivaten den Spektren der Lsgg. verwandt; die beiden konjugierten Kerne dämpfen auch im Dampfzustande die freien Schwingungen des einzelnen Benzolkerns. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1315—27. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese der Alkylglucoside mit Hilfe von Emulsin*. — *V. Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 164—70. 16/8. — C. 1912. II. 1283.) DÜSTERBEHN.

C. A. Jacobson und L. Marchlewski, *Methoden zur Bestimmung von Neo- und Allochlorophyll nebeneinander*. (Amer. Chem. Journ. 48. 111—24. August. — C. 1912. II. 514.) BLOCH.

E. E. Butterfield, *Zur Photometrie des Blutfarbstoffes*. Es wurde festgestellt, daß auch bei großen Blutverdünnungen Änderungen des Verhältnisses Hämoglobin zu Oxyhämoglobin nicht eintreten. Die untersuchten Konzentrationen entsprechen einem Oxyhämoglobingehalt von ca. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{80}$, bzw. $\frac{1}{160}$ des nativen Blutes. Bei den verschiedenen Verdünnungen wurden bei entsprechender Schichtdicke der untersuchten Lsgg. die gleichen Resultate gefunden, so daß die spektrophotometrische Hämoglobinbest. durchaus zuverlässig ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 439—45. 19/7. [12/6.*] New-York. ROCKEFELLER-Inst.) FÖRSTER.

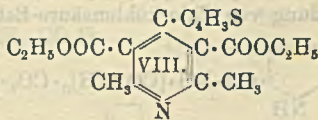
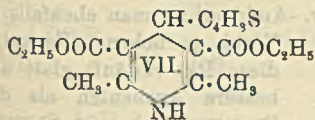
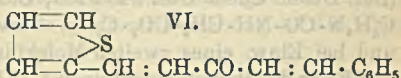
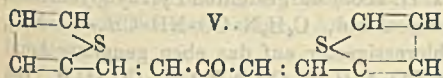
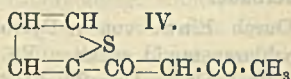
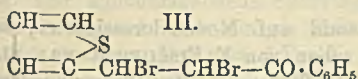
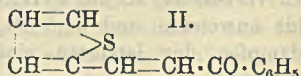
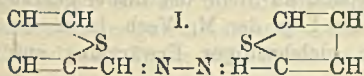
Rikō Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks*. III. Mitteilung. *Die katalytische Reduktion von Urushiol*. (2. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3664; C. 1909. II. 1879.) Urushiol wird nach der Methode der katalytischen Reduktion von WILLSTÄTTER zu Hydrourushiol, $C_{20}H_{34}O_2$, reduziert. Hiermit findet die Molekulargröße des Urushiols selbst: $C_{20}H_{30}O_2$ (oder $C_{20}H_{38}O_2$) ihre Bestätigung. Alle anderen Formeln, wie die von YOSHIDA und die von MIYAMA, sowie die Formel des Oxyurushins von TSCHIRCH, die sich sämtlich auf unreines Urushiol beziehen, sind zu streichen. Da im Hydrourushiol der für das Urushiol nachgewiesene Charakter eines zweiwertigen Phenols erhalten bleibt, muß die Reduktion ausschließlich in der ungesättigten Seitenkette stattgefunden haben. — Diacetyl- und Dimethylhydrourushiol werden durch Reduktion der entsprechenden Urushiol-verb. gewonnen.

Hydrourushiol, $C_{20}H_{34}O_2$. Beim Schütteln einer Lsg. von Urushiol in absol.

A. mit Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre. Nadeln aus Bzl., Toluol oder Xylol, F. 58—59°; sll. in A., Ä., Eg., Chlf., ll. in w. PAe. und Bzl. Die Lsg. in verd. A. färbt sich mit FeCl_3 erst grün, dann schwarz und auf nachfolgende Zugabe von NaHCO_3 -Lsg. rot. Mit NaOH färbt sich die alkoh. Lsg. vorübergehend schmutzigrün, dann bläulichrot. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Entfärbt Br in Eg. — *Dimethylhydrourushiol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus Urushioldimethyläther wie oben. Prismen aus A., F. 36—37°. — *Diacetylhydrourushiol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus Urushioldiacetat wie oben. Platten aus Methylalkohol, F. 50—51°.

Anhang. Über die katalytische Reduktion von Eläostearinsäure. (Mit **Tepei Okada**.) Die *Eläostearinsäure* hat nach MAJIMA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 674; C. 1909. I. 912) die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die S. gibt bei der katalytischen Reduktion fast quantitativ *Stearinsäure*. Hiermit ist die normale Verkettung der Kohlenstoffatome in der Eläostearinsäure bewiesen und indirekt eine neue Stütze für die obige Konstitutionsformel geliefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2727—30. 28/9. [15/8.] Sendai [Japan]. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Grischkewitsch-Trochimowski und **I. Mazurewitsch**, *Über Umwandlungen des Thiophenalddehyds*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 204; C. 1911. I. 1852.) *Jodthiophen*, Kp_{-30} 97—107°, aus 185 Thiophen in 750 ccm Benzal, 555 g Jod und 560 g gelbem Quecksilberoxyd unter Kühlung; Ausbeute 222 g. — *Acetal des Thiophens*, aus 222 g Jodthiophen, 27 g Mg und 160 g Orthoameisensäureester in der Wärme; Ausbeute 150 g. Kp. 215—230°. — *Thiophenalddehyd*, aus dem Acetal durch Erhitzen mit verd. Salzsäure, Kp. 192°. — Die *Bisulfitverb. des Thiophenalddehyds* entsteht aus dem Aldehyd und Natriumbisulfit, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}$, Blättchen oder Nadeln; ll. in W., wl. in A., wl. in Ä. — *Semicarbazon des Thiophenalddehyds*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SON}_3$, Blättchen vom F. 213° unter Zers.; wl. in W. und Ä., wl. in h. A. — *Azin des Thiophenalddehyds*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{S}_2\text{N}_2$ (I), aus Thiophenalddehyd u. Hydrazinsulfat in wss. Lsg.; gelbe, krystallinische M.; wl. in W., Lg.; wl. in A., Aceton, Ä.; ll. in Chlf.; Nadeln aus Chlf. vom F. 151—152°. — *Thienylidenacetophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{SO}$ (II), aus Thiophenalddehyd und Acetophenon in Ggw. von Natriummethylat bei Zimmertemp.; F. 59°; gelbgrüne Krystalle aus Lg.; ll. in Ä., A., Chlf. — *Verbindung*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{SOBr}_2$ (III), aus Thienylidenacetophenon und Brom in Chloroformlg. unter Kühlung; farblose Krystalle aus Ä.; F. 113° unter Zers.; ll. in Chlf.; wl. in A., Ä.



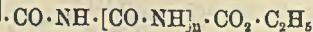
Thienylidenacetone, $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}$ (IV), aus Thiophenalddehyd und Aceton in Ggw. von Natronlauge bei Zimmertemp. einige Tage lang; F. 30—35°; Kp._{12} 140—141°. — *Verbindung*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{SOBr}_2$, aus Thienylidenacetone und Brom in Chloroformlg.;

farblose Nadeln aus Ä.; spaltet an der Luft HBr ab; F. 60° unter Zers. — *Dithienylidenacetone*, $C_{13}H_{10}S_2O$ (V.), aus Thienylidenacetone und Thiophenylaldehyd in Ggw. von alkoh. Natronlauge. Hellgelbe Blättchen aus A.; F. 119—120°; ll. in Chlf. — *Verbindung* $C_{13}H_{10}S_2OBr_4$ (Tetrabromid des Dithienylidenacetons), aus Dithienylidenacetone und Brom in Chloroformlsg.; farblose, an der Luft zersetzliche Krystalle; F. gegen 105° unter Zers. — *Benzalthienylidenacetone*, $C_{15}H_{12}SO$ (VI.), aus Benzylidenacetone und Thiophenylaldehyd in alkoh. NaOH-Lsg.; Nadeln vom F. 100°; ll. in Chlf. und h. A. — *Verbindung* $C_{15}H_{12}SOBr_4$, aus Benzalthienylidenacetone und Brom in Chloroformlsg.; F. 105° unter Zers.

α,α -Dimethyl- γ -(α)-thienyldihydropyridin- β,β -dicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{21}O_4NS$ (VII.), aus Thiophenylaldehyd, Acetessigester und alkoh. Ammoniaklsg. (10%) beim 1-stdg. Kochen; Nadeln vom F. 169—170°; ll. in h. A. — α,α -Dimethyl- γ -(α)-thienylpyridin- β,β -dicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{19}SO_4N$ (VIII.), durch Oxydation des α,α -Dimethyl- γ -(α)-thienyldihydropyridin- β,β -dicarbonsäurediäthylesters mittels gasförmiger, salpetriger Säure (aus HNO_3 und As_2O_3) in alkoh. Lsg.; Nadeln aus verd. A.; F. 76,5—77,5°; ll. in A., Ä. u. SS. — $C_{17}H_{19}SO_4N \cdot HJ$, aus obigem Ester mit Jodwasserstoffsäure in alkoh. Lsg.; F. 160° unter Zers.; wl. in A., Ä. — $(C_{17}H_{19}O_4SN \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus der salzsauren Lsg. obigen Esters mit $PtCl_4$ in alkoh. Lsg.; orangefelbe Nadeln, vom F. 120° unter Zers. — α,α -Dimethyl- γ -(α)-thienylpyridin-dicarbonsäure, aus dem Äthylester beim Kochen mit alkoh. KOH-Lsg. — $C_{13}H_{10}NO_4S \cdot HCl$, aus dem Silbersalz mit Salzsäure; farbloses, krystallinisches Pulver aus A.-Ä. — $C_{13}H_9SO_4N \cdot Ag_2$, aus dem Kaliumsalz mit $AgNO_3$; amorphes Pulver. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 570—81. 16/5. 1912. [Dezember 1911.] Kiew. Lab. d. Höheren Frauenkurse.)
FRÖHLICH.

Bernardo Oddo und Augusto Moschini, *Synthesen in der Pyrrolgruppe*. VII. Mitteilung. *Derivate der α - und β -Pyrrolcarbonsäuren*. (VI. Mitteilung vgl. S. 1127.) Vff. geben einen kurzen Überblick über den heutigen Stand der Albuminforschung und betonen die Bedeutung des Pyrrolringes als Bestandteil vieler Polypeptide. Der Vorwurf, daß die von ihnen angewendeten Methoden zur Darst. der Pyrrol- α -carbonsäuren und ihrer Derivate unvorteilhaft seien, wird durch den Hinweis entkräftet, daß die Rk. eine allgemein gültige sei und Ausbeuten von 85 bis 90% der theoretischen ergebe. Das Verf. zur Darst. der S. haben Vff. noch insofern verbessert, als sie Pyrrolmagnesiumbromid an Stelle des bisher gebrauchten Jodids anwenden und den CO_2 -Strom in die Lsg. der Mg-Verb. in Ä. bis zum Verdampfen des letzteren einleiten unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade.

Durch Einw. von α -Pyrrolcarbonsäureamid auf Monochloressigester, bezw. Monochloracetamid erhalten Vff. ferner den schon von E. FISCHER u. VAN SLYKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3166; C. 1911. II. 1809) dargestellten Pyrrolylglycinester, $C_4H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bezw. das Amid, $C_4H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, und bei Einw. eines zweiten Moleküls Chloressigester auf das eben genannte Amid den Ester des Pyrrolylglycylglycins, $C_4H_4N \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Bei Anwendung von Chlorkohlensäure-Ester, bezw. -Amid erhält man ebenfalls analoge



Verbb. (s. nebenst. Formel). Auch diese Rk. verläuft glatt u. liefert bessere Ausbeuten als die von FISCHER und VAN SLYKE angewendeten Methoden. Erhitzt man die α -Pyrrolmagnesiumverb. auf höhere Temp., so tritt eine Wanderung der Seitenkette ein unter B. der entsprechenden β -Derivate:

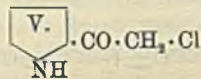
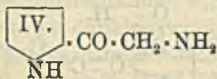
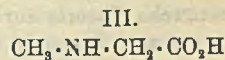
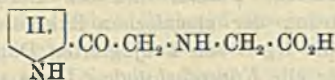
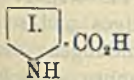


α -Pyrrolchlorid, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{COCl}$. B. Aus Pyrrol- α -carbonsäure u. Thionylechlorid; farblose Nadeln aus Ä. durch Fällen mit Lg., F. 90°. — Pyrrol- α -carbonsäuremethyl-ester, $\text{NC}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$. B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid, erhalten aus Pyrrol, Äthylbromid und Mg in Ä., und Chlorkohlensäuremethyl-ester in absol. Ä. (Als Nebenprod. entsteht eine Verb. vom F. 141°). Farblose Kryställchen aus Ä., F. 73°, Kp._{20–30} 120–130°. — Normalpropylester. Dichte, leicht gelbliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp.₅₀ 164–167°. Liefert beim Verseifen sehr reine Pyrrol- α -carbonsäure. — Isobutylester, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$. Fast farblose, dichte Fl., Kp.₇₀ 119–122°. — Isoamylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Dichte, kaum gelb gefärbte Fl., Kp.₁₀₀ 186 bis 190°. — Amid, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_2$. B. Bei 5 Stdn. langem Erhitzen von Pyrrol- α -carbonsäuremethyl-ester mit konz. Ammoniak im Rohr auf 155–160°. Farblose Kryställchen aus Toluol; F. 176°; wl. in Toluol.

Pyrrol- β -carbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Man leitet in die Lsg. von Pyrrolmagnesiumbromid in Ä. einen CO_2 -Strom u. erhitzt allmählich auf 250–270°. Fast farblose mkr. Krystalle; F. 161°. — Pb-Salz Nd. (Gazz. chim. ital. 42. II. 244–56. 31/8. [Juli]; Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 245–58. Pavia. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Bernardo Oddo und Augusto Moschini, *Synthesen in der Pyrrolgruppe*. VIII. Mitteilung. *Halogeno- und Aminomethylpyrroyle*. (VII. Mitteilung siehe vorstehendes Referat.) Die Pyrrol- α -carbonsäure (I.) kann man als Aminosäure auffassen. Sie läßt sich also zu Polypeptiden verketteten. Die Darst. von Verb. II. einer dem Sarkosin (III.) analogen Verb. haben Vf. durch Einw. von Chlor-essigester auf Aminoacetylpyrrol (IV.) und nachfolgende Verseifung zu bewerkstelligen versucht. Der direkte Weg zur Darst. von $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ aus Pyrrolmagnesiumverb. und $\text{Cl} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ist nicht gangbar, da die NH_2 -Gruppe ihrerseits auf die Mg-Verb. einwirkt. Es wurde deshalb zunächst durch Behandeln der Mg-Verb. mit Chloracetylchlorid das α -Chloracetylpyrrol (V.) dargestellt. Dasselbe gibt ein Silbersalz (durch Substitution des Imid-H-Atoms), bildet beim Erwärmen mit Pyridin eine dem Pyridinchlormethylat analog konstituierte Verb. und liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 α -Pyrryl-glyoxylsäure, $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zugleich ein Beweis für die Stellung der Seitenkette in α . Bei Einw. von NH_3 erhält man in guter Ausbeute Aminoacetylpyrrol (IV.). Dasselbe l. sich in verd. HCl und wird durch NH_3 wieder gefällt; es wirkt reduzierend auf FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg.; reduziert Chlorgoldlsg. sofort, Platin- und Palladiumchlorid nach einiger Zeit. Ferner wurden noch die dem Chloracetylpyrrol analogen Br- und J-Verbb. dargestellt. Alle diese Halogenacetylpyrrole wirken äußerst heftig auf Haut und Schleimhäute ein und erzeugen Rötung und brennende Hautausschläge. Am unangenehmsten in dieser Beziehung ist das Chlor-derivat.

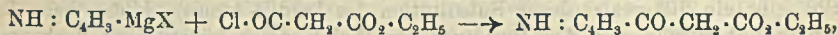


Chloromethylpyrroyl (α -Pyrrylchloromethylketon), $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. B. beim

Zutropfen von Chloracetylchlorid in Ä. in die Lsg. von Pyrrolmagnesiumbromid (aus Bromäthyl, Mg und Pyrrol) in Ä. Nadelchen aus Lg., F. 115°; l. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., l. auch in h. W. Mol.-Gew. 149,92 und 146,82. Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 α -Pyrrylgyloxyssäure (F. 113° unter Zers.), beim Kochen mit W., schneller mit verd. KOH-Lsg. den entsprechenden (noch nicht isolierten) Ketonalkohol. — *Silbersalz*, schmutzigweißes Pulver, l. in überschüssigem NH_3 . — *Pyridiniumsalz*. B. beim Aufkochen mit Pyridin. Nadelchen aus A.; F. 135°; ll. in W., A., PAe., Bzl. und Lg.; die wss. Lsg. enthält Chlorionen. Gibt mit PtCl_4 einen orangegelben, mit AuCl_3 einen braungelben, krystallinischen Nd. Durch Einw. von KOH erhält man die *freie Base*, ockergelbe, glänzende Krystalle, F. gegen 153° unter Zers.; l. in A., wl. in Ä., Bzl. und Lg., unl. in PAe., l. in viel W.; geht bei längerem Aufbewahren, sofort durch PAe., in ein amorphes Pulver über, das schon oberhalb 80° unter Zers. schm.

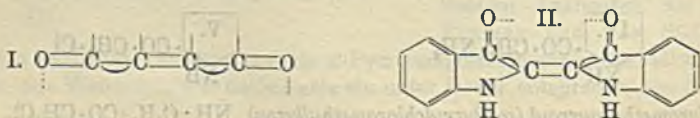
α -Aminoacetylpyrrol. B. aus Chloracetylpyrrol und konz. NH_3 im Bombenrohr bei 90–95°. Perlmutterglänzende, dunkelgelbe Blättchen aus Bzl.; zers. sich beim Erhitzen unter Bräunung; l. in A., Chlf. und Bzl.; Lsg. gelb mit grüner Fluorescenz. Gibt mit Natriumnitrit eine grünbraune Färbung und eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. — *Bromomethylpyrrolyl* (α -Pyrrylbromomethylketon), $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. B. analog dem Chlorderivat. Nadeln aus Lg., F. 96°; l. in A. und Ä., wl. in PAe., l. in h. W. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 -Lsg. und etwas NH_3 einen weißen, flockigen Nd., der sich am Licht schwärzt und l. ist in überschüssigem NH_3 . Zers. sich wie das Chlorderivat beim Aufkochen mit W. — *Jodomethylpyrrolyl* (α -Pyrryljodomethylketon), $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Leicht gelbliche Nadeln aus PAe., F. 81°; l. in A., Ä., Bzl. und Lg. Gibt mit AgNO_3 einen weißen Nd. und reagiert beim Kochen mit W. wie das Chlorderivat. (Gazz. chim. ital. 42. II. 257–66. 31/8. [Juli.] Pavia. Chem. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

Bernardo Oddo und Augusto Moschini, *Synthesen in der Pyrrolgruppe*. IX. Mitteilung. *Pyrrolessigsäure*. (VIII. Mitteilung siehe vorstehendes Referat.) Bei Einw. von Pyrrolmagnesiumsalz auf das Chlorid des Malonsäuremonoäthylesters in Ä. erhält man α -Pyrrolessigeste, $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$:



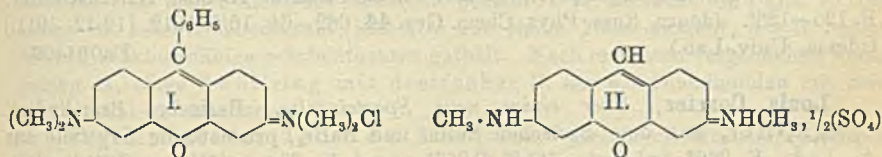
kanariengelbe, verfilzte Nadeln; F. 71°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Lg., zl. in k. W. Mol.-Gew. 186, 190 und 194. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 -Lsg. u. etwas NH_3 einen weißen Nd., l. in überschüssigem NH_3 ; mit FeCl_3 tritt Grünfärbung ein. Zerfällt als β -Ketonsäure beim Erwärmen mit verd. Alkalien unter B. von Methylpyrrylketon, $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, CO_2 und A.; wird beim Schütteln mit 2,5%ig. Pottaschelsg. verseift zu *Pyrrolessigsäure*, $\text{NH} : \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 95° unter CO_2 -Entw.; l. in A., Bzl. und Ä., wl. in Lg. Erleidet schon beim Kochen mit den Lösungsmitteln Ketonspaltung. (Gazz. chim. ital. 42. II. 267–69. 31/8. [Juli.] Pavia. Chem. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

M. Tschilikin, *Die Thielesche Theorie und der Indigo*. Vf. wendet die THIELESCHES Theorie zur Erklärung der chemischen Rkk. des Indigos und seiner Derivate an. Es ergibt sich die Ggw. von konjugierten Doppelbindungen, deren Struktur charakteristisch ist für alle Küpenfarbstoffe. Diese sogenannte „indophore



Gruppe“ (I.), wie sie im Indigo (II.) vorkommt, erklärt mit Leichtigkeit alle chemischen Eigenschaften des Indigos. Betreffs aller Details sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 498—515. 16/5. Vortrag auf dem II. MENDELEJEV-Kongreß 1912.) FRÖHLICH.

J. Biehringer, *Über zwei neue Bildungsweisen von Farbstoffen der Pyronin-Gruppe*. (Nach Verss. von R. Glücksberg und A. Tanzen.) Die roten, in Lsg. gelb fluorescierenden *Pyronin*farbstoffe wurden bisher durch Kondensation von 1 Mol. eines fetten oder aromatischen Aldehyds oder der entsprechenden Carbonsäure mit 2 Mol. Dialkyl-*m*-aminophenol, Abspaltung von W. aus der entstandenen Verb. unter Schließung des Pyroninringes und Oxydation der so erhaltenen Leukobase zum Farbstoff gewonnen. Vf. hat jetzt für solche Farbstoffe zwei neue Bildungsweisen gefunden, welche sich nicht voraussehen ließen, nämlich die B. des *Tetramethylbenzopyronins* aus Benzil und Dimethyl-*m*-aminophenol und die B. des *symm. Dimethylformopyronins* durch Selbstkondensation des Dimethyl-*m*-aminophenols bei höherer Temperatur.

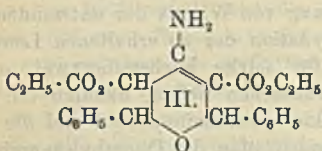
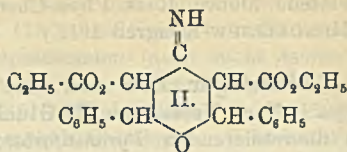
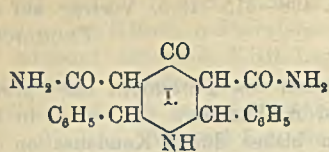


Tetramethylrosamin (Tetramethylbenzopyronin) (I). Aus Benzil und 2 Mol. Dimethyl-*m*-aminophenol in einer Kohlensäureatmosphäre bei 100° neben Benzoin und Benzoesäure oder aus Dimethyl-*m*-aminophenol, Chlorzink und Benzaldehyd. Die Farbbase wird aus der sauren Lsg. mit Ammoniak gefällt. Dunkelrotes Pulver, ll. in A., Chlf., Eg. mit blauroter Farbe und starker rotgelber Fluorescenz, wl. in h. W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Cl}$ (I). Rote, stahlblau kristallisierende Nadeln aus Aceton. F. 258°. Orange gelb ohne Fluorescenz, l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen rot mit gelber Fluorescenz. — $(\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_2)_2\text{PtCl}_6$. Dunkelrote Nadeln. — $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_2, \text{NO}_2$. Rote Nadeln aus A., ll. in W. — Pikrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_2, \text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Grüngelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 187°, wl. in k. Wasser. — *Leukobase*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Aus dem Farbstoff durch Destillation mit Zinkstaub, Natronkalk und Sand. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Fuselöl oder Bzl., F. 225° unter Schäumen zu einer roten Fl. Durch spektralanalytische Vergleichung wurde nachgewiesen, daß der Farbstoff identisch mit dem aus Benzotrichlorid oder Benzaldehyd mit Dimethyl-*m*-aminophenol entstehenden ist.

Symm. Dimethylformopyronin (II). Aus Dimethyl-*m*-aminophenol mit konz. H_2SO_4 bei 120—170° oder aus Monomethyl-*m*-aminophenol in A. mit Formaldehyd. Die Farbbase wird aus der sauren Lsg. mit Soda gefällt. Blaurotes Pulver, sl. in verd. SS. mit blauroter Farbe und orange gelber Fluorescenz. Chlorhydrat und Chlozinkdoppelsalz lassen sich nicht kristallinisch abcheiden. Das Chlorzinkdoppelsalz färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle blautichig rot. — *Leukobase*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Aus dem rohen Farbstoff durch Dest. mit Zinkstaub, Natronkalk und Sand oder durch Kochen mit verd. Salzsäure und Zinkstaub. Schwach rosarote, beiderseits zugespitzte Nadeln aus A., F. 192—193°. — Chlorzinkdoppelsalz. Weißer Nd. — Chloroplatinat, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellgelbliche Nadeln, die nach einiger Zeit etwas dunkler werden. Auch hier wurde durch spektralanalytische Vergleichung der Farbstoffe verschiedener Darst. deren Identität bewiesen. (LIEBIGS Ann. 391. 308—25. 21/8. [11/6.] Braunschweig, Chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

POSNER.

N. Zonew, Über die Einwirkung von Ammoniak auf einige Derivate des Piperidons, Pyridons und Hydroxyprons. Diamid der Diphenylpiperidondicarbonsäure (I.),



$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Diphenylpiperidondicarbonsäurediäthylester und alkoh. Ammoniak durch Erwärmen auf 100° 6 Stdn. lang im Rohr; F. $245-247^\circ$; wl. in W., A. usw. — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Diphenyltetrahydroxyprondicarbonsäurediäthylester bei 100° im Einschmelzrohr ent-

steht eine Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, welcher Vf. die Struktur II. oder III. zuschreibt; F. $125-126^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 662-64. 16/5. 1912. [12/12. 1911.] Odessa. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

Louis Corriez, Über einige neue Sparteinsalze. Basisches Bromhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$, aus dem basischen Sulfat und BaBr_2 , prismatische Krystalle aus A. + Ä., F. 236° , $[\alpha]_D = -16^\circ 6'$ (0,9635 g gel. in 20 ccm W.). — Dijodhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$, aus dem neutralen Sulfat und BaJ_2 , kristallisiert aus W. stets mit einem Mol. W., F. wasserfrei 225° , $[\alpha]_D = -16^\circ 2'$. — Neutrales Chlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{HClO}_3$, aus dem neutralen Sulfat und Bariumchlorat, farblose Würfel aus A. + Ä., zers. sich auf dem MAQUENNESchen Block bei 147° unter Explosion, ohne zu schm., $[\alpha]_D = -23^\circ 12'$ in ca. 5%ig. wss. Lsg., l. in W., A., Aceton, unl. in Ä. — Basisches Chlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_3$, aus dem basischen Sulfat und Bariumchlorat, farblose, prismatische Krystalle aus W., F. $139-140^\circ$ (MAQUENNEScher Block), zers. sich bei $200-205^\circ$ unter Explosion, l. in W., A., Aceton, etwas weniger in Ä., $[\alpha]_D = -16^\circ 3'$ in 5%ig. wss. Lsg. — Neutrales Perchlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem neutralen Sulfat und Bariumperchlorat, prismatische Krystalle aus W., F. 78° , wasserfrei 265° (MAQUENNEScher Block), zers. sich oberhalb 300° unter Explosion, l. in W., A., Aceton, unl. in Ä., $[\alpha]_D = -17^\circ 30'$ in ca. 5%ig. wss. Lsg., wird durch ein Mol. NaOH in NaClO_4 und basisches Perchlorat zerlegt. — Basisches Perchlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$, Krystalle aus Aceton + W., F. 171° (MAQUENNEScher Block), beginnt sich bei 264° zu zers., explodiert bei höherer Temp., fast unl. in W., A., Ä., zl. in Methylalkohol und Aceton, $[\alpha]_D = -17^\circ 6'$ (in Methylalkohol, $p = 0,9908$, $v = 2$), $[\alpha]_D = -16^\circ 3'$ (in Aceton, $p = 0,7592$, $v = 20$).

Dichromat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aus einem Sparteinsalz und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder CrO_3 oder aus der freien Base und CrO_3 in Ggw. von W., orangegelbe, fast rote Prismen aus h. W., bräunt sich in der Capillare bei 90° , wird bei 110° dunkelgrün und zers. sich bei $128-129^\circ$, unl. in Aceton und Chlf., l. in k. W. zu ca. 2%, wl. in 90%ig. A., färbt sich am Licht allmählich braun, beginnt sich beim Erhitzen in der offenen Schale von 100° ab dunkler zu färben, schwärzt sich bei $114-115^\circ$, um sich bei 128° von selbst zu entzünden. — Neutrales Salicylat, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus dem neutralen Sulfat und Bariumsalicylat, schwach rosa gefärbte Prismen aus W., F. 78° , wl. in k. W., leichter in h. W., Aceton und A., $[\alpha]_D = -8^\circ 42'$ (in absol. A., $p = 1,0282$, $v = 29$). (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 46S-80. August.)

DÜSTERBEHN.

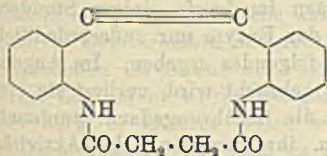
Ch. Moureu und A. Valeur, *Über das Spartein. XVI. Bildung eines Kohlenwasserstoffes: das Spartein.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 145—47. 16/8. — C. 1912. I. 827.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und A. Valeur, *Über das Spartein. XVII. Die Frage der Symmetrie des Sparteins.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 199—203. 1/9. — C. 1912. I. 1023.) DÜSTERBEHN.

H. Beckurts und O. Müller, *Über Daturin und Duboisin.* Daturin-Merck und Duboisin-Merck erwiesen sich bei der näheren Unters. als identisch mit *Hyoscyamin*, während *amorphes Duboisin-Merck* im wesentlichen aus *i-Scopolamin* besteht. Neben *i-Scopolamin* enthält das amorphe Duboisin eine geringe Menge eines anderen Alkaloids, dem es seinen coniinähnlichen Geruch verdanken dürfte. (Apoth.-Ztg. 27. 683—84. 4/9. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Technischen Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Paul Ruggli, *Über einen Ring mit dreifacher Bindung.* Ringe mit dreifacher Bindung sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Vf. versucht die Darst. solcher Ringe mit höherer Gliederzahl, indem er von einem *Tolan* ausgeht, das in beiden Kernen reaktionsfähige *o*-Substituenten enthält. Nach mehreren vergeblichen Verss. gelang es, einen Zwölfring mit dreifacher B. aus *o,o'*-Diaminotolan mit Succinylchlorid zu erhalten.

Experimenteller Teil. *o,o'*-Dinitrotolan. Aus Dinitrostilbendichlorid in Bzl. mit Natriumalkoholat. Krystalle aus Eg. oder Bzl. Liefert mit Chlor eine noch unaufgeklärte Verb. $C_{14}H_9O_4N_2Cl_3$. Blaugrüne Krystalle aus Chlf. Zers. sich bei 138—140°. — *o,o'*-Dinitrostilbendichlorid. Aus Dinitrostilben in h. Eg. mit Chlor vor der Bogenlampe. Daneben entsteht eine Verb. $C_{14}H_9O_4N_2Cl$. Zinnoberrote Krystalle aus Xylol. Zersetzt sich bei ca. 250°. — *o,o'*-Diaminotolan. Aus *o,o'*-Dinitrotolan durch Reduktion in Eg. Liefert mit Phosgen in Xylol *Di-o-dicarbimidotolan* (*Isocyan säureester aus o,o'*-Diaminotolan), $C_{18}H_{14}O_2N_2 = (O : C : N)^2 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4(N : C : O)^2$. Fast farblose Nadeln aus Lg. F. 149—150,5°. —



Di-o-dicarbäthoxyaminotolan (*Carbaminosäure-äthylester aus Diaminotolan*), $C_{20}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5OOC \cdot NH)^2 C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4(NH \cdot COOC_2H_5)^2$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. Gefiederte, weiße Blättchen aus Eg. u. Alkohol, F. 134,5—135,5°. — *Cyclosuccinylidiaminotolan*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, von nebenstehender Formel. Aus

o,o'-Diaminotolan und Succinylchlorid in viel Bzl. Weiße, verfilzte Nadeln aus A., F. 237—238°. Liefert bei der Spaltung durch Alkohol Bernsteinsäure u. Diaminotolan zurück. (LIEBIGS Ann. 392. 92—100. 17/9. Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Rogoziński, *Über die Einwirkung von proteolytischen Fermenten auf Clupein.* Die Einw. der Fermente wurde durch Best. der frei gewordenen Aminogruppen mittels Formoltitrierung nach SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. 7. 46; C. 1908. I. 143) ermittelt. Um die Einw. quantitativ studieren zu können, wurde festgestellt, daß bei vollständiger Spaltung des Clupeinmoleküls, die durch 12-stdg. Kochen mit 33%ig. H_2SO_4 bewirkt wurde, der formoltitrierbare Stickstoff über ein Drittel des Gesamtstickstoffes beträgt. Es zeigte sich, daß Trypsin, Pankreatin, Pankreasfistelsaft und Erepsin eine schnelle u. weitgehende Proteolyse des Clupeinmoleküls bewirken. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. sind schon 15,63%, nach 40 Tagen 34,66% des Gesamtstickstoffes formoltitrierbar. Die Wrkg. des Pankreassaftes kommt der der

käuflichen Trypsinpräparate vollkommen gleich, so daß den letzteren beigemengte Proteasen keine Rolle zu spielen scheinen. Die Spaltung des Clupeins durch β -Lienoprotease, Papayotin und Hefepreßsaft ist bedeutend weniger umfangreich und verläuft viel langsamer; am stärksten wirkt Milzprotease, am schwächsten Hefepreßsaft. Papayotin scheint besser in schwach alkal. als in essigsaurer Lsg. zu wirken. Im Gegensatz zu TAKEMURA (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 201; C. 1910. I. 115) wurde gefunden, daß Pepsin in salzsaurer Lsg. keine wahrnehmbare Spaltung des Clupeinmoleküls bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 398—414. 11/7. [11/6.*] Heidelberg. Physiol. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

E. C. Teodoresco, *Über das Vorkommen einer Nuclease bei den Algen.* (Vgl. S. 1294.) Um zu erfahren, ob die Fähigkeit der niederen Algen zur Spaltung der Nucleinsäure auf die Tätigkeit eines besonderen Enzyms, der Nuclease, zurückzuführen sei, hat Vf. eine Reihe von Algen aus der Familie der Cyanophyceen, Chlorophyceen, Florideen und Pheophyceen auf einen eventuellen Gehalt an Nuclease untersucht und bei allen untersuchten Algen dieses Enzym feststellen können. Bei der Spaltung der Nucleinsäure wird deren P mineralisiert unter gleichzeitiger B. von Purinkörpern. Der Umstand, daß die Menge an Purinkörpern geringer war, als der gefundenen Phosphormenge entsprach, ist u. a. darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Purinkörper bei dieser Rk. in andere Substanzen zerlegt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 464—66. [19/8.*]) DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Über die anregende Wirkung der Alkalien und insbesondere des Ammoniak auf die Peroxydase.* Vf. hat aus jungen Gerstetrieben eine sehr aktive Peroxydase isoliert, welche weder Katalase, noch Tyrosinase, noch Laccase enthält. Durch H_3PO_4 und H_2SO_4 wird die Peroxydase rasch zerstört, während äquivalente Mengen von Alkali fast ohne schädliche Wrkg. sind. Größere Mengen von Natronlauge zerstören die Peroxydase indessen im Laufe einiger Stunden, dagegen greifen äquimolekulare Mengen von NH_3 das Enzym nur außerordentlich langsam an. Weitere Verss. mit Guajacol haben folgendes ergeben. Im Augenblick, wo die Peroxydase mit n. NH_3 in Berührung gebracht wird, verliert sie viel von ihrer Aktivität, um dann in dem Maße, als die Berührungsdauer zunimmt, immer schneller zu wirken und nach 4—5 Stdn. ihre ursprüngliche Aktivität wiederzugewinnen. Nach etwa 14 Stdn. ist die Aktivität auf das Doppelte ihres ursprünglichen Wertes gestiegen und hat damit ihr Maximum erreicht. Die Aktivität bleibt von diesem Punkte ab einige Stunden auf der gleichen Höhe und nimmt dann langsam wieder ab. Nach Ablauf von 11 Tagen ist die Aktivität etwa so weit gesunken, als sie im Augenblick der Einw. des NH_3 war. — $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wirkt in analoger, aber weit schwächerer Weise, wobei der Katalysator außerdem viel rascher zerstört wird als durch n. NH_3 . H_3PO_4 und H_2SO_4 zeigen selbst in stark verd. Lsgg. keine derartige Erscheinung.

Ersetzt man in den obigen Verss. das Guajacol durch Pyrogallol oder Hydrochinon, so sind die Erscheinungen nicht ganz die gleichen. Man beobachtet in diesem Falle eine augenblickliche Aktivierung der Peroxydase, sobald dieselbe mit etwas NaOH oder NH_3 in Berührung gebracht wird. Eine mehr oder weniger lange Einw. des NH_3 bewirkt hier keine Veränderung der Intensität der Rk. Es ist daher die Substanz, welche der Einw. des Enzyms unterworfen wird, dem Einfluß des Milieus gegenüber empfindlicher, als das Enzym selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 484—86. [26/8.*]) DÜSTERBEHN.

A. Goris und Ch. Vischniac, *Über die chemische Zusammensetzung der Strophanthussamen*. Vf. unterwerfen nach einer kurzen historischen Einleitung die Ergebnisse der bisher veröffentlichten Unterss. über die chemische Zus. der Strophanthussamen, die Natur und die Best. des Strophanthins einer kritischen Besprechung, wobei sie die endgültig feststehenden Tatsachen besonders hervorheben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 488—500. August. 549—55. Sept.) DÜSTERBEHN.

M. v. Eisler und L. v. Porthcim, *Über ein Hämagglutinin in Euphorbien*. In dem bei Euphorbiaarten nach Verletzungen austretenden Milchsaft sind häufig Hämagglutinine nachzuweisen; diese können nicht nur im Samen, sondern auch im vegetativen Teil der Pflanze vorkommen. Wenn im vegetativen Teil einer Pflanze Hämagglutinine enthalten sind, kann dieser Stoff in den Samen fehlen, u. umgekehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 309—16. 19/9. Wien. Staatl. K. K. serotherapeut. Inst. u. biolog. Vers.-Anst.) PROSKAUER.

E. Fuld und Erich Schlesinger, *Über die Gerinnung des Blutes*. Fuld bringt eine Zusammenstellung über die chemischen Bedingungen der Blutgerinnung, wie sie von ALEXANDER SCHMIDT und HAMMARSTEN u. a. begründet worden sind, hauptsächlich das Fibrinogen u. seine Funktionen betreffend. Weniger befriedigend sind unsere Kenntnisse über die Chemie des Fibrinfermentes. Vf. schildert seine Verss. mit Vogelblut. Durch Dialyse gegen eine isosmotische, reine NaCl-Lsg. verliert das Plasma seine Gerinnbarkeit. Die krystalloide Substanz, die ein Erfordernis der Gerinnung und dem dialysierten Plasma entzogen ist, ist das Kalksalz des I. Fibrins. Das Fehlen des Ca hält in anderer Richtung den n. Gerinnungsvorgang auf: es hindert die Entstehung des Fibrinfermentes. Für die B. des Fermentes ist erforderlich das Zusammentreffen von 3 verschiedenen Stoffen: das von den Zellen gelieferte Cytorthrombin, weiter das I. Ca-Salz und schließlich ein vom Plasma gelieferter Stoff, das Plasmothrombin. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Gerinnung des Blutes von verschiedenen Warmblütern existiert nicht. Das Plasmothrombin findet sich sogleich im extravasierten, aber auch im zirkulierenden Blut. Wenn man dem lebenden Tier Cytorthrombinlg. in die Adern spritzt, so entsteht eine augenblickliche ausgebreitete Gerinnung, zum Beweis dafür, daß das injizierte Cytorthrombin mit dem präformierten Plasmothrombin bei Ggw. des stets vorhandenen Ca-Salzes zu Vollferment (Holothrombin) zusammentritt, welches in kurzer Zeit latent wird: Übergang in Metathrombin, das seinerseits durch Alkali, aber auch in anderer Weise wieder wirksam gemacht werden konnte. Das so erhaltene Enzym, von dem es dahinsteht, ob es mit dem Holothrombin wirklich ganz identisch ist, nennt Vf. Neothrombin. Schon die geringsten Enzymmengen müßten während kurzer Zeit zu zirkulationsbehindernden Gärungsvorgängen führen, wenn nicht direkt gerinnungshemmende Stoffe vorhanden wären. — Bereits gebildetes Fibrin kann wieder aufgelöst werden vermöge der sogen. Fibrinolyse, die nur zum Teil auf Salzwirkg. zu beziehen ist, anderenteils aber von einem besonderen, vermutlich enzymartigen Agens, die Thrombase, bewirkt wird. — Vf. äußert sich schließlich noch kurz über die Morphologie der Blutgerinnung.

Erich Schlesinger behandelt die physikalischen Bedingungen der Blutgerinnung, u. a. die Veränderung des Fließens des Blutes durch die zunehmende Erstarrung der Fl., und dann das Auftreten der Fibrinfasern. Ferner geht Vf. auf die Frage der Thrombenentstehung ein, sowie auf die zahlreichen Methoden zur Best. des Eintritts der Blutgerinnung. Hierbei wird das Thrombometer von Fuld beschrieben. (Berl. klin. Wchschr. 49. 1323—27. 8/7. Berl. med. Gesellschaft.) PROSKAUER.

J. Bauer, *Über Milchantianaphylaxie*. Die Milch besteht aus einer Anzahl von Antigenen, die mehr oder minder miteinander verwandt sind, von denen das

Casein aber eine Ausnahmestellung einnimmt, insofern es etwas abseits steht und nur entfernt mit den Molkenproteinen verwandt ist, was sich mittels der Komplementbindungs- und der Präzipitation erweisen läßt. Das Casein ändert durch Erhitzen nicht seine antigene Eigenschaft im Gegensatz zu den Molkenproteinen, die sich auch in dieser Beziehung wie Serumantigene verhalten. Vf. ist es gelungen, mittels Molkenprotein eine Antianaphylaxie gegen Milch u. gegen das Casein speziell hervorzurufen (vgl. BESREDKA, Handb. d. Techn. u. Methodik d. Immunitätsforsch.). Das Globulin aus Rinder Serum zeigt dieselbe Schutzwirkg. wie das Molkenprotein. Es scheint danach, daß jeder Eiweißstoff der sensibilisierenden Kuhmilch imstande ist, antiphylaktisch zu wirken. Dieser antianaphylaktische Schutz wirkt aber dann auch bei der Nachbehandlung mit jedem anderen Eiweißstoff der Milch. Diese u. BESSAUS Befunde (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 60. 637) beweisen, daß der antianaphylaktische Schutz, der bei einem milchüberempfindlichen Tiere durch die Molke oder deren Eiweißstoffe ausgeübt wird, u. der sowohl gegen eine sonst tödliche Gabe der Gesamtmilch als auch des Caseins schützt, darauf beruht, daß das Molkenprotein als ein Partialantigen bei der Sensibilisierung mit Milch mitinjiziert wurde. Es handelt sich also nicht um eine besondere Substanz der Molke, die vor der anaphylaktischen Kraft der Milch schützt, sondern es kommt in diesem Schutz der Molke nur ein allgemeines biologisches Gesetz zum Ausdruck. Das milchüberempfindliche Tier ist sowohl caseinüberempfindlich, als auch molkenproteinüberempfindlich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 303—9. 19/9. Düsseldorf. Lab. d. akad. Kinderklinik.)

PROSKAUER.

Gowland Hopkins, *Fütterungsversuche als Hinweis auf die Wichtigkeit von Nebenfaktoren bei normaler Diät.* Größere Serien von Ratten wurden einerseits mit künstlichen Mischungen isolierter Nahrungsstoffe (Casein, Fett, Kohlenhydraten, Salzen), andererseits mit denselben Mischungen nebst einem sehr geringen Milchzusatz, groß gezogen. Dieser Zusatz, obgleich er in Trockensubstanz kaum 4% des verfütterten Materials betrug, genügte, um das Wachstum und die Gewichtszunahme der Tiere, welche bei der „synthetischen“ Nahrung zurückblieben, in normale Bahnen zu leiten. Der gleiche Effekt wurde erzielt durch Zusatz von sehr geringen Quantitäten von eiweiß- und salzfreien alkoh. Extrakten von getrockneten Milchrückständen und Gerste. Vf. glaubt, daß in der normalen pflanzlichen oder tierischen Nahrung gewisse Reizstoffe anwesend sind, welche eine bessere Assimilation des Futters bedingen. (Journ. of Physiol. 44. 425—60. 15/7. Cambridge. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Wilhelm Völtz, *Bemerkungen zu der Arbeit von E. Grafe und V. Schläpfer: „Über Stickstoffretentionen und Stickstoffgleichgewicht bei Fütterung von Ammoniumsalzen“.* Vf. weist darauf hin, daß durch frühere Verss. von ihm erwiesen war, daß der Ammoniakstickstoff auch vom Fleischfresser verwertet zu werden vermag. Er hat auch als Ursache der N-Retentionen nicht die Tätigkeit der Darmbakterien angesehen, sondern gleich in Betracht gezogen, daß die tierische Zelle so einfache N-haltige Verbb., wie das Ammoniumacetat, direkt verwertet, ja sogar zu höher konstituierten N-haltigen Stoffen aufbauen kann, da im Darmtractus beim Carnivoren im Vergleich zum Herbivoren die Bakterientätigkeit sehr zurücktritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 415—20. 11/7. [13/6.*])

FÖRSTER.

Eduard Grafe, *Über die Wirkung von Ammoniak und Ammoniakderivaten auf die Oxydationsprozesse in Zellen.* Beim Vermischen und Waschen der Zellsuspensionen mit basischen Lsgg. werden Gleichgewichte nicht erreicht. Die Alkaleszenzabnahme, die beim Vermischen mit neuen Quantitäten wieder eintritt, ist durch

eine Speicherung von NH_3 in der Zelle bedingt; später nimmt nur noch die OH-Ionenkonzentration in der überstehenden Fl. ab. Durch fortgesetztes Waschen mit selbst äußerst verd. NH_3 -Lsgg. gehen die Zellen unter Farbstoffaustritt zu Grunde. Trotzdem wurde bei ähnlichem Vorgehen Regelmäßigkeit der Resultate beobachtet, so daß die Versuchsbedingungen als reproduzierbar bezeichnet werden müssen. Bei den Verss. wurden entweder die Konzentration der Basenlsgg. oder bei gleichen Konzentrationen die Mengen der Basenlsgg. verändert: bei kleinster Menge trat Steigerung der Oxydationsprozesse, bei größerer Menge reversible Hemmung, bei noch größerer Menge irreversible Hemmung und schließlich Hämolyse ein. Eine Abhängigkeit der Wirkungsstärke von der chemischen und physikalischen Verschiedenheit der Amine und des NH_3 wurde nicht beobachtet; ausschlaggebend ist die Konzentration der OH-Ionen im wss. Teil der Zelle, so daß die Wirkungsstärke der verschiedenen Amine im allgemeinen den Dissoz.-Konstst. parallel geht. Die komplizierteren Amine (Alkaloide) wirken jedoch deutlich stärker, als ihren Dissoz.-Konstst. entspricht. Bei der Einw. gehen chemische Rkk. in der Zelle nicht vor sich oder sind für die Wirkung belanglos. Das gegensätzliche Verhalten verschiedener OH-Ionenkonzentrationen steht mit der Tatsache im Einklang, daß die Wirkung der OH-Ionen auf kolloidchemische Phänomene vielfach durch ein Maximum geht. Anhangsweise wurden Antipyrin, Kaffein und Veronal untersucht: Kaffein wirkt gar nicht, Antipyrin und Veronal hemmen deutlich. Daß Veronalnatrium fast wirkungslos ist, hängt wahrscheinlich mit der Lipoidunlöslichkeit des Salzes zusammen. — Physiologische Kochsalzlg. hämmt in längeren Zeiten die Zellatmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 421—38. 19/7. [31/5.*] Heidelberg. Med. Klinik.) FÖRSTER.

J. Böeseken und H. I. Waterman, *Die Protoplasmawand und die Bedeutung der Oberflächenspannung bei der Wirkung der wasserlöslichen Stoffe auf den Organismus*. Aus ihren Unterss. über die Wrkg. verschiedenartiger C-Verbb. auf das Wachstum von *Penicillium glaucum* u. von *Aspergillus niger* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 552. 965; C. 1912. I. 1480. 1580) schließen die Vff., daß jede Verb., bevor sie in den Organismus gelangen kann, eine Wasserschicht passieren muß, u. daß die Protoplasmawand eine kolloide Lsg. von Lecithin und eiweißartigen Substanzen in H_2O ist. Nur die in W. einigermaßen l. Stoffe können die Protoplasmawand erreichen; sind sie außerdem auch l. in Fett, so werden sie die Wand schnell durchdringen und den Organismus schon bei verhältnismäßig geringer Konzentration überbürden. Die Überbürdung wird um so eher eintreten, je langsamer die Verb. vom Organismus verarbeitet werden kann. — Mit Hilfe des CZAPEK'schen Capillarmanometers wurde ferner der Einfluß einiger narkotisch wirksamer Stoffe (Phenol, Anissäure, Salicylsäure, Benzoesäure) auf die Oberflächenspannung Olivenöl: Luft untersucht. Es zeigte sich, daß die Oberflächenspannung des Olivenöles durch die Ggw. der genannten Substanzen in Konzentrationen, bei denen bereits sehr erhebliche narkotische Wrkgg. eintreten, praktisch nicht beeinflußt wird; die Oberflächenspannung spielt demnach bei der Einw. von Narcoticis auf den Organismus nur eine untergeordnete Rolle. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 11. 58—61. August. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) HENLE.

L. Arzt und W. Kerl, *Über die Beeinflussung der Atoxylwirkung durch Organbrei*. Durch Einw. von Organbrei auf Atoxyl entstehen für das Tier toxische Substanzen. Zwischen Leber- und Gehirnbrei besteht ein Unterschied, indem der Zusatz von ersterem die Giftigkeit des Atoxyls stärker erhöht, als die von Gehirnbrei. Ersetzt man Leberbrei durch Glykogen, so erhält man eine sehr stark toxische Substanz. Durch Verwendung von Lecithin, Cholesterin, Nuclein an Stelle

des Gehirnbreies konnte keine für das injizierte Tier toxische Substanz erhalten werden. (Wien. klin. Wchschr. 25. 1408—13. 19/9. Wien. K. K. Univ. Klinik für Dermatol. u. Syphilidolog.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Giambattista Franceschi, *Über Vergiftungen mit Methylalkohol und seinen chemisch-toxikologischen Nachweis*. Vf. berichtet an der Hand der neueren Literatur und unterstützt durch eigene Beobachtungen über Vergiftungen mit Methylalkohol und bringt eine Zusammenstellung der erprobten Methoden zu seinem Nachweis. (Boll. Chim. Farm. 51. 325—29. Mai. [Februar.] Bologna.) GRIMME.

Theodor Sudendorf, *Über Gesundheitsgefährdungen durch Verwendung von Kapselverschlüssen mit hohem Bleigehalt*. Bei 21 solchen Verschlüssen schwankte der Bleigehalt von 88,50—97,25%; sie stammten von Milch-, Wein- u. Spirituosenflecken, Glasgefäßen mit Mixed Pickles, einem Topf mit Nuxoextrakt und einem Streudeckel von einem Sellariesalzglase. Zum Teil waren die Kapseln mit einem Überzug bleihaltiger Farben versehen. Nach eingezogenen Erkundigungen sollte es sich bei den untersuchten Metallkapseln nicht um Legierungen aus Sn und Pb handeln, sondern um Bleifolien mit beiderseitiger Verzinnung. Bei Verss. zur Feststellung des Verhaltens dieser Metallfolien gegenüber den mit ihnen in Berührung kommenden Fl. (Milch und Wein) zeigte sich bei Milch, daß Bleifolien mit mindestens 5% Verzinnung kaum eine Gefahr in sich bergen, bei Wein, daß die Kapseln mit geringer Verzinnung schon nach 24 Stdn. Blei an den Wein abgegeben hatten, während Kapseln mit stärkerer Verzinnung der Einw. des Weines mehrere Tage standhielten. Größere Bedenken als gegen stark bleihaltige Kapseln selbst sind gegen die zum Anstrich derselben verwendeten giftigen Farben zu erheben, deren Verwendung völlig unterlassen werden sollte. Die Metallkapseln für die Gefäße mit stark saurem Inhalte (Mixed Pickles) waren sämtlich stark angegriffen. Die in Frage kommenden gesetzlichen Bestst. werden erörtert. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 386—93. 15/9. [9/8.] Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) RÜHLE.

G. Kappeller, *Kurze Statistik über den Einfluß der Lebensmittelkontrolle, erläutert an einigen Beispielen*. Vf. zeigt an Hand statistischen Materiales über eigelbhaltige Teigwaren, Zimtpulver und Schokoladen-, bzgl. Suppenmehl, wie eine geregelte Kontrolle minderwertige Erzeugnisse vom Lebensmittelmarkt verdrängt, u. an Hand von Unters. von Hackfleischproben, wie dadurch auch ein Rückgang an Fälschungen bewirkt wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 400—3. 15/9. [12/8.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.) RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde und **A. Vanderstricht**, *Fraktionierte Verseifung von Fetten*. Vff. haben die Behauptung, daß durch teilweise Verseifung des Butterfettes die Fettkonstanten stark beeinflußt wurden, einer exakten Nachprüfung unterzogen. Die mit Cocosfett, Butterfett und Schweineschmalz angestellten Versuche wurden so angestellt, daß das Fett mit einer Menge Lauge, die zur vollständigen Verseifung nicht genügte, längere Zeit gekocht wurde, Verseiftes und Unverseiftes voneinander getrennt und in feste, fl. und flüchtige Fettsäuren zerlegt wurden, die dann auf ihre Konstanten hin geprüft wurden. Es zeigte sich, daß durch diese Arbeitsweise bei Butterfett die REICHERT-MEISZLSche Zahl im nicht verseiften Anteile von 29,3 auf 13,73 fiel, bei Cocosfett fiel die VZ. von 271 auf 254, beim Butterfett von 236 auf 219, bei Schweineschmalz blieb sie annähernd konstant. Brechungs-

index und kritische Lösungswärme wurden in allen 3 Fällen verringert vor allem beim Schweineschmalz von 50 auf 46,5, resp. von 76 auf 55,5°. (Ann. des Falsifications 5. 417—21. September. Gent. Städt. chem. u. bakteriöl. Lab.) GRIMME.

A. Heiduschka und F. M. Vogel, Über Vorwachs (Propolis). Vff. berichten über die Analyse einer Propolisprobe aus der Gegend von Mainz. Im Bienenflugkreise befanden sich keine Coniferen, dagegen zahlreiche Pappeln, Ulmen, Weiden, Erlen, Ahorne u. einige Linden. Die Unters. ergab folgendes: Rotbraune, zwischen den Fingern erweichende und knetbare Körner und Stückchen mit aromatischem Geruch. Sie enthielten 70,7% Propolisharz (in h. PAe. unl., in 96%ig. A. l. Stoffe), 5,0% Propolisbalsam (in h. PAe. und 70%ig. A. l. Stoffe), 14,8% Bienenwachs, 5,3% Verunreinigungen und 4,2% flüchtige Bestandteile (W., äth. Öle etc.). — Propolisharz, F. 67°, nach mehrstündigem Erhitzen auf 101°, F. 90°. In A. mit brauner Farbe l., bei starkem Verdünnen citronengelb. SZ. 120. Cinnamein nicht nachweisbar. Eg. + 1—2 Tropfen konz. H₂SO₄ färben nach einiger Zeit rot. — Propolisbalsam klare, braungelbe, sirupöse, bittere Fl. von stark aromatischem Geruch. SZ. 112, VZ. 173,8. — Das Rohwachs hatte F. 61°, SZ. 29,0, EZ. 68,6, VZ. 97,6 bei einem Aschengehalte von 2,7%, das Reinwachs SZ. 18,5, EZ. 73,6, VZ. 92,1. (Pharm. Zentralhalle 53. 1087—88. 26/9. [9/9.] München.) GRIMME.

Catherine Nicolau, Analyse der Weine von Drăgășani der Ernte von 1911. Vollständige Analyse von 40 Weinen aus verschiedenen Lagen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ann. des Falsifications 5. 422—23. September. Bukarest. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

P. Grélot, Lothringer Rotweine der Ernte 1911. Vf. gibt an der Hand einer ausführlichen Tabelle vollständige Analysen von 15 Lothringer Rotweinen des Jahrganges 1911. Als Vergleich dienen 3 Weine anderer Jahrgänge. (Ann. des Falsifications 5. 424—29. September. Nancy. Höhere Pharmazieschule.) GRIMME.

A. Bonis, Marasquino, Marasquinobranntwein, Marasquinowasser. Unter Marasquino versteht man einen Likör, hergestellt durch starkes Zuckern von Marasquinobranntwein mit oder ohne Zusatz von anderen aromatischen Stoffen. Das Ausgangsmaterial, die Marasqua- oder Zarakirsche wird in Grasse in großen Mengen angebaut. Die Herst. der Getränke findet so statt, daß die gemahlene Früchte der Selbstgärung überlassen werden. Wird die nachfolgende Dest. so geleitet, daß das Destillat 40—50% A. enthält, so hat man Marasquinobranntwein, bei Überreiben von möglichst viel Fl. entsteht Marasquinowasser mit 8—15% A. Vf. gibt Analysen von mehreren Destillaten, die in einer Tabelle, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, zusammengestellt sind. (Ann. des Falsifications 5. 413—17. September. Paris. Laboratoire Central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

K. v. Karaffa-Korbitt, Untersuchungen über das Morgansche Pökelfleisch. Das Einpökeln nach MORGAN geschieht derart, daß dem geschlachteten Tiere (Ochse) sofort der Brustkorb geöffnet wird, das Herz freigelegt und nach einem Einschnitt in seiner linken Hälfte in die Aorta mittels einer Kanüle eine Salzlg. eingeführt wird, bis das ganze Gefäßsystem damit ausgespült ist; die ganze Einsalzung ist in 10 Min., von der Tötung des Tieres an gerechnet, vollendet. Bei den besprochenen Verss. wurden zweierlei Salzlgg. verwendet; beide waren gesättigte NaCl-Lsgg., die eine enthielt außerdem 1% Salpeter, die andere 1,5% Salpeter, 1,5% Zucker und 0,25% Phosphorsäure. Die Verpackung des Fleisches geschah in Blechdosen, teils mit, teils ohne Aufstreuen von NaCl. Die Unters. geschah

derart, daß in den verschiedenen Proben frischen und verschieden lange gelagerten Pökelfleisches der Gehalt an NaCl, Feuchtigkeit, CO₂-Bildung, NH₃, H₂S und Aceton bestimmt wurde, auch wurden Aussaaten sowohl von der Oberfläche als auch von den inneren Teilen der Fleischstücke ausgeführt und die Arten der zur Entw. gelangten Mikroorganismen bestimmt. In einigen Fällen wurde beim Schlachten und Einsalzen als antiseptisches Mittel Formalinlg. verwendet; hierdurch wurde indes eine Steigerung der Haltbarkeit der Erzeugnisse nicht erreicht.

Auf Grund der Ergebnisse der besprochenen Verss. und der Angaben der Literatur gelangt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: Für die Erzeugung von MORGANSchem Pökelfleisch ist nicht nur die Behandlung beim Einpöklungsvorgang selbst von Wichtigkeit, sondern auch die Art und Weise der weiteren Bearbeitung, sowie der Ort und die Zeit der ursprünglichen Reifung des Pökelfleisches. Die Reifung muß in Räumen mit einer Temp. von annähernd 0° vor sich gehen und 4—6 Wochen dauern; nur innerhalb dieser Zeit erfährt das Fleisch eine gleichmäßige Durchsalzung. Genügend langes Halten des Pökelfleisches bei niedriger Temp. fördert seine Haltbarkeit bedeutend. Das äußerliche Salzen ist für die größere Haltbarkeit von großer Bedeutung. Der Gehalt des Pökelfleisches an NaCl ist unmittelbar nach dem Einpökeln sehr ungleichmäßig, er schwankt von 1—8^o/₁₀; im durchgepökelten Pökelfleisch ohne äußeres Salzen schwankt er von 4—8^o/₁₀, mit äußerem Salzen von 7—17^o/₁₀. NaCl vermag an und für sich selbst in bedeutenden Konzentrationen septische Vorgänge nicht zu verhindern, sondern nur zu hemmen. Je höher die Temp. ist, bei der das Pökelfleisch aufbewahrt wird, um so eher geht es in Verderbnis über. Die Temp. des Aufbewahrungsraumes ist somit für die Haltbarkeit von entscheidender Bedeutung; niedrigere Temp. befördern die Entw. von Hefeformen und acidophilen Bakterien, die das Wachstum der Fäulnis erregenden Bakterien hemmen und dadurch die Haltbarkeit des Erzeugnisses fördern. Verpackung in Gefäße größeren Inhaltes ist für die Haltbarkeit günstiger als Gefäße kleineren Inhaltes; ebenso sind, wegen ihrer Durchlässigkeit, Holzfässer für die Haltbarkeit günstiger als hermetisch schließende Blechdosen. (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 24. 365—85. 15/9. [31/7.] St. Petersburg. Lab. des Wissenschaftl. Militär-Sanitäts-Komitees.) RÜHLE.

Ludwig Weil, *Kaffeinfreier Kaffee*. Vf. erörtert dieses Kapitel der Genußmittelfrage, wobei er u. a. darauf hinweist, daß dem Kaffee bei der Kaffeextraktion gleichzeitig 2—8% Extraktivstoffe entzogen werden. (Pharmaz. Ztg. 57. 677—78. 21/8. Straßburg.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

W. Kolle, M. Rothermund und S. Peschié, *Untersuchungen über die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Spirochätenkrankheiten. I. Chemotherapeutische Wirkungen der Hg-Verbindungen und im besonderen eines neuen, stark auf Spirochäten wirkenden Hg-Präparates von sehr geringer Giftigkeit*. Zur Prüfung wurden anorganische und organische Hg-Verbb., sowohl in W. l., wie unl., Präparate, bei denen das Hg an Eiweiß und dessen Spaltungsprodd. gebunden ist (Hg-Peptonat, quecksilbernucleinsaures Natrium, Hg-Albuminat), schließlich das kolloidale Hg (KAHLBAUM) und neuerdings für chemotherapeutische Zwecke synthetisch dargestellte Verbb. herangezogen, wie die Dinitromercuridiphenyldicarbonsäure, das Asuroil u. a. m. Es gelingt bei der therapeutischen Behandlung der Hühnerspirilose Aufschluß über die biologische Wirksamkeit der verschiedenen Hg-Präparate zu gewinnen. Bei den organischen Verbb., namentlich der aliphatischen

Reihe, scheinen keine Unterschiede im chemotherapeutischen Sinne zu bestehen, während unter den den Benzolring oder Pyrazolonkern besitzenden ausgesprochene Unterschiede zu beobachten sind, die sich durch die Konstitution der Verbb. erklären lassen. Als Beweise werden das Quecksilbersalicylasurol, das Homophenyl, das Natriumsalz der Dinitrodiphenylmercuribenzoessäure, sowie das Sulfaminodimethylphenylpyrazolonquecksilber angeführt. Bei diesen Verbb. bestehen nicht nur große Unterschiede in der Toxizität, sondern auch im Verhältnis der Dosis curativa zur Dosis toxica, verglichen mit den Präparaten der aliphatischen Reihe. Die Entgiftung der Verbb. und die Verminderung des Organotropismus scheinen sich mit der Sulfaminoverb. von E. SCHEITLIN durchführen zu lassen, ohne daß der Parasitotropismus darunter leidet. Das Sulfaminodimethylphenylpyrazolonquecksilber dürfte wegen seiner stark spirilloziden Wrkg. bei relativ geringer Giftigkeit berufen sein, für die kombinierte Behandlung der Syphilis mit Salvarsan und Hg-Präparaten das geeignete Mittel darzustellen. (Dtsch. med. Wochenschr. 38. 1582—85. 22/8. Bern. Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh., Med.-chem. u. pharmakolog. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

J. Abelin, *Untersuchungen über die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Spirochätenkrankheiten. II. Zur Toxikologie und Pharmakologie einiger Quecksilberverbindungen* (vgl. vorstehendes Referat). Vf. zeigt, daß die Giftwrkg. der Hg-Verbb. in einem gewissen Zusammenhange mit ihrem chemischen Aufbau steht, und daß durch Einführung gewisser Gruppen (Sulfo-, Aminogruppen etc.) oder durch Doppelkohlenstoffbindung des Hg die Giftigkeit der Hg-Verbb. herabgesetzt werden kann. Am giftigsten zeigen sich diejenigen Hg-Verbb., aus denen das Hg leicht in den Ionenzustand übergeführt werden kann (HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , Hydrarg. succinimidatum). Die aromatischen, metallorganischen Hg-Verbb., aus denen das Hg nicht leicht in den Ionenzustand übergeht, sind ungiftiger als die anderen leicht ionisierbaren Hg-Verbb. Nach Injektion der verschiedenen Hg-Verbb. findet man konstant Hg in der Leber; auch Ödeme erweisen sich als Hg-haltig. Die toxikologischen und pharmakologischen Unterss. geben Resultate, die im Einklang mit den im vorstehenden Referat geschilderten therapeutischen Ergebnissen stehen und für die Überlegenheit der aromatischen Hg-Verbb. sprechen. (Dtsch. med. Wochenschr. 38. 1822—25. 26/9. Bern. Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh., Med.-chem. u. pharmakolog. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Carlo Massobrio, *Quecksilber-Hypodermotherapie*. Beschreibung der in der Therapie angewandten Hg-Präparate. (Boll. Chim. Farm. 51. 397—408. 30/6. [21/7.] Alessandria.)
GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

W. Mitlacher und O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau*. (Vgl. Pharm. Post 45. 245 ff.; C. 1912. I. 2057.) Bericht über 1912. I. (Pharm. Post 45. 633 bis 634. 24/7. 641—43. 27/7. 653—54. 31/7. 661—63. 3/8. 669—71. 7/8. 677—79. 10/8. 685—87. 14/8. 693—95. 17/8.)
FÖRSTER.

G. Guérin, *Reinigungsverfahren des käuflichen Äthers zum Zwecke der Gewinnung von Narkoseäther*. Man schüttelt den käuflichen Ä. so oft je $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 3 Vol.-% des sauren Mercurisulfatreagens von DENIGÈS durch, bis nur noch ein weißer oder gar kein Nd. mehr entsteht, dekantiert darauf den Ä., filtriert ihn u. bringt ihn mit einem großen Überschuß von getrocknetem, gelöschtem

Kalk und pulverisiertem CaCl_2 auf längere Zeit in Berührung, wobei man häufig umschüttelt. Schließlich wird der Ä. abfiltriert und abdestilliert. Der so gewonnene Narkoseäther enthält noch eine Spur W. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 212—13. 1/9. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbort, *Über den Jodtanninsirup*. Vf. zählt die seit dem Erscheinen des neuen Codex (1908) vorgeschlagenen Abänderungen der offiziellen Vorschrift zur Darst. des Jodtanninsirups auf und unterzieht diese Vorschläge zum Teil einer Kritik. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 153—59. 16/8.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, *Tricarbin*. Das Tricarbin wird von den Fabrikanten als Glycerinester der Metakohlensäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_9$, F. 149°, weißes, amorphes Pulver, l. in W., Eg., Essigester, kl. in A., Ä., Chlf., welches bei der Verseifung CO_2 und Glycerin liefert, beschrieben. Die nähere Unters. ergab, daß das Präparat tatsächlich zu ca. 80% aus einem Kohlensäureglycerinester von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_9$, F. 148—149°, besteht, aber 20% Verunreinigungen, darunter 1,24% Mineralbestandteile, enthält. (Apoth.-Ztg. 27. 701. 7/9. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, *Lysana-Katarrhpastillen*. Die im Mittel 0,55 g schweren Tabletten enthalten, wie die Unters. ergab, 0,0112 g Antimonpentasulfid, ca. 0,05 g Terpinhydrat, ca. 0,0015 g Chinin oder Chinidin, ca. 0,001 g Morphin u. vermutlich etwas Tolubalsam. Saponine konnten nicht nachgewiesen werden. (Apoth.-Ztg. 27. 700—1. 8/9. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Lenz, *Schloß-Bergfried-Nährsalze*. Nach den von BÖHM u. HUTH ausgeführten Analysen dürfte das „echte physiologische Normalsalz, hygienisches Nährsalz I“ aus 4,2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 11,2% K_2HPO_4 , 10,8% Kaliumtartrat, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 25,0% Na_2SO_4 , 18,7% NaCl und 30,1% Krystallwasser, das „echte hygienische Nährsalz II (Nährsalz purum)“ aus 1,7% SiO_2 , 0,2% S, 9,2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 2,0% NH_4Cl , 10,6% Kaliumnatriumtartrat, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 23,3% NaCl , 43,5% Na_2SO_4 , 1,0% MgSO_4 , 4,2% CaSO_4 und 4,3% Krystallwasser bestehen. (Apoth.-Ztg. 27. 699—700. 7/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. J. Reichardt, *Einiges über Myrrhenauszüge*. Vf. hat festgestellt, daß zur Herst. eines gehaltreichen alkoh. Myrrhenauszuges eine 3-tägige Maceration mit 96%ig. A. genügt. Bei längerer Macerationsdauer erwies sich der Ansatz mit A. als beständiger gegenüber demjenigen mit CH_3OH . (Pharmaz. Ztg. 57. 678. 21/8. Rußdorf.) DÜSTERBEHN.

R. Delaunay und O. Bailly, *Die flüssigen Pepsine. Untersuchung des Niederschlages, welcher sich in gewissen flüssigen Pepsinen bildet*. Gewisse fl. Pepsine scheiden im Laufe der Zeit einen Nd. ab, wodurch sie einen Teil ihrer proteolytischen Wrkg. verlieren. Dieser Nd. ist das Prod. der Einw. des Pepsins auf die dasselbe stets begleitenden Proteinstoffe, die bis zur Abspaltung von Tyrosin geht. Außerdem bilden sich wenig kondensierte Peptide, welche wl. sind und bei ihrer Ausscheidung Pepsin mit niederreißen. Diese tiefgehende Spaltung der Proteinstoffe dürfte auf eine Beimengung von anderen proteolytischen Enzymen, z. B. der endocellularen Proteasen der Magenschleimhaut, zurückzuführen sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 480—87. August. Gentilly. Untersuchungs-lab. der BYLaschen Fabrik.) DÜSTERBEHN.

F. v. Bruchhausen, *Über verfälschtes Enzianpulver*. Vf. berichtet über die Unters. von Enzianpulver. Während Enzianwurzel frei von sklerenchymatischem

Gewebe ist, enthielten die fraglichen Muster große Mengen von Steinzellen, die durch Vergleichpräparate als von gepulverter Cocosschale stammend identifiziert wurden. Der Grad der Verfälschung betrug ca. 33%. (Apoth.-Ztg. 27. 754. 25/9.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über den Lüneburgit*. Die von NOELLNER (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1870. 291; vgl. VOGLER, Tageblatt der 45. Vers. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1872. 60) gegebene Analyse des Lüneburgits bestätigen Vf. durch eine Präzisionsanalyse. Danach kann die von NOELLNER gegebene Formel $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nicht zutreffen. Das Mineral entspricht am besten der Formel $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,77\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bei ca. 225° werden etwa 22% H_2O (6 Mol.) ausgetrieben; der Rest des W. ist fester gebunden. Die Borsäure ist entweder chemisch gebunden oder in Form von Mischkrystallen mit tertiärem Magnesiumphosphat vereinigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 124—30. 26/7. [25/5.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über die chemische Zusammensetzung des roten Salztone*s. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 183; 64. 215. 236; 68. 91; 72. 302; C. 1909. II. 470. 1689. 2192; 1910. II. 1403; 1911. II. 1959.) Vf. ergänzen ihre früheren Unterss. der Salzlagerstätten durch Mitteilung von Analysen der sogenannten „roten Salztone“, die inmitten des jüngeren Steinsalzlagers auftreten [ZIMMERMANN, Ztschr. Deutsch. Geol. Ges. 59. 136 (1907); Ztschr. Kali 3. 14 (1909)] und gelegentlich statt der roten auch eine blaugrüne Farbe besitzen. Grundsätzliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Tönen der Salzlager bestehen weder in den gewöhnlichen, noch in den untergeordneten Bestandteilen. Vom „Liegenden“ zum „Hangenden“ fällt der Gehalt an CaSO_4 und CO_2 und steigt der an Al_2O_3 und SiO_2 . Das Eisenoxyd waltet in den roten Tönen gegenüber dem Oxydul stark vor; in den blaugrünen tritt es zurück, wodurch sich dessen Farbe erklärt. Von den Staßfurter Proben waren nur die Mittellagen eigentliche Tone, während das „Liegende“ stark polyhaltig, das „Hangende“ stark magnesithaltig war. Von dem chemischen Charakter der tonigen Mittelschicht weicht der der roten Tone nur unbedeutend ab. Auch der Buntsandsteinton aus dem Salzkontakt weist gegenüber dem roten Salztone keine auffallenden Unterschiede auf, ebenso wenig der Ton aus Sperenberg (abgesehen von dem hohen Wasser- und dem Borsäuregehalt). (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 119—23. 26/7. [25/5.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

A. Rakusin, *Über die optischen und einige andere Eigenschaften des Erdöles aus Patagonien*. Besonders bedeutend sind die Erdölfundstätten von Comodoro-Rivadavia. Es werden die geographische Lage und die geologischen Verhältnisse beschrieben und die Resultate der Unterss. verschiedener Erdölproben zusammengestellt, besonders unter Heranziehung der Dissertation von LONGOBARDI (Algunas investigaciones sobre los petroleos Argentinos, Buenos-Aires 1909), die von MECKLENBURG (Chem.-Ztg. 34. 1150; C. 1910. II. 1941) eingehend besprochen worden ist. (Petroleum 8. 9—10. 2/10.) JUNG.

Analytische Chemie.

F. Fischer, *Über die Vorbereitung von Erzproben zur Analyse*. (Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Bei der Probenahme von

Erzen muß auf eine gleichmäßige Durchmischung Bedacht genommen werden. Hierfür ist nach Verss. des Vfs. eine Zerkleinerung auf etwa 1 mm Korngröße nicht ausreichend. Die Probe muß restlos mindestens durch ein Sieb Nr. 60 (493 Maschen auf 1 qcm) hindurchgehen. (Stahl u. Eisen 32. 1408—9. 22/8. Bruckhausen-Rhein.)
GROSCHUFF.

A. Vita, *Über Fehlerquellen für Phosphor- und Zinkbestimmungen bei Verwendung von bestimmten Laboratoriumsgläsern.* (Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Neuerdings werden in der Technik vielfach Silicoverbb. und Silicate mit Flußsäure in Glasgefäßen aufgeschlossen. Vf. teilt Bestst. des Gehaltes verschiedener Glassorten an Phosphor und Zink mit. Bei Phosphorbestst. ist die aus dem Glase herrührende Fehlerquelle erst bei größeren Mengen HF erheblich. Bei Zinkbestst. ist von einem Aufschluß mit HF in Jenaer (0,004% P, 7,56% Zn) oder Rheinischem Geräteglas (0,018% P, 0,75% Zn) abzusehen. (Stahl u. Eisen 32. 1532. 12/9. Friedenshütte.)
GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Notizen über die Titration der Phosphorsäure und Borsäure.* Freie Phosphorsäure läßt sich mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphthalein zweibasisch titrieren; doch ergibt sich im ersten Stadium der Ab-sättigung ein etwas größerer Laugenverbrauch als im zweiten. Phosphorsäure-Borsäuregemische lassen sich mit Methylorange, Phenolphthalein und mit Phenolphthalein und Mannit nacheinander titrieren. Da ein wenn auch geringer Teil der Borsäure schon ohne Mannit reagiert, so wird dabei etwas zuviel Phosphorsäure und etwas zuwenig Borsäure gefunden. Die Titration der Borsäure wird durch CaCl_2 oder MgCl_2 nicht beeinflußt. Bei Ggw. von MgCl_2 wird mit Phenolphthalein stets etwas zuviel Phosphorsäure gefunden, indem ein kleiner Teil (etwa 10,8%) sich dreibasisch titriert infolge B. von etwas $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; bei Ggw. eines Überschusses von CaCl_2 titriert sich die gesamte Phosphorsäure dreibasisch unter B. von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Auch bei Ggw. von CaCO_3 wird Phosphorsäure ausgefällt. Die Titration mit Methylorange wird durch die Ggw. von CaCl_2 nicht verändert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 131—36. 26/7. [25/5.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.)
GROSCHUFF.

O. Binder, *Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl.* Bei Ausführung von C-Bestst. in Eisen und Stahl zeigt der in der Kupferammoniumchloridlg. abgeschiedene Kohlenstoff ein sehr verschiedenes Aussehen, bald ist er sehr fein, bald werden größere Teile abgeschieden. Der Vf. weist darauf hin, daß zweifellos zwischen der Form des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und den im Eisen vorhandenen Fe-C-Verbb. ein Zusammenhang besteht. (Chem.-Ztg. 36. 1155. 3/10. [Aug.] Wiesbaden.)
JUNG.

L. Moser, *Die Titration von Kupfersalzen mit Titantrichlorid.* Wegen der relativ geringen Beständigkeit des Titantrichlorids wird es gewöhnlich unter H aufbewahrt. Der Nachteil wird fast so gut wie ausgeglichen, wenn man als Kontrollflüssigkeit eine Ferriehloridlg. verwendet, mittels welcher man den Titer jederzeit feststellen kann. Der Vf. hat außerdem die Beobachtung gemacht, daß der Übergang des Ti^{+++} -Ions in Ti^{++++} -Ion sich unter Einw. des Sonnenlichtes rascher vollzieht als im Dunkeln, und empfiehlt daher zur Aufbewahrung der Titanlg. dunkle Flaschen. Das Verf. der Verwendung von Titantrichlorid zur Best. des Kupfers nach RHEAD (Journ. Chem. Soc. London 89. 1491; C. 1906. II. 1662) läßt sich noch vereinfachen, da man auch ohne Rhodankalium und Indicator die direkte Titration der Kupferlg. mit Titantrichlorid vornehmen kann. Die Rk. verläuft dabei nach der Gleichung: $\text{CuCl}_2 + \text{TiCl}_3 = \text{CuCl} + \text{TiCl}_4$. Die Titration des Kupfersalzes wird in salzsaurer Lsg. ausgeführt. Der Endpunkt ist am Farben-

umschlag von Grünlichgelb in farblos kenntlich. Da der Luftsauerstoff energisch oxydierend auf die Lsg. des Salzes wirkt, muß diese vorher ausgekocht und die Beat. im CO_2 -Strom vorgenommen werden. Ob in der Kälte oder Wärme gearbeitet wird, ist auf die Resultate ohne Einfluß. Das Cu-Salz muß frei von NO_3^- -Ionen sein, da sonst alle Werte zu hoch ausfallen. (Chem.-Ztg. 36. 1126—27. 28/9. Lab f. analyt. Chem. Techn. Hochsch. Wien.) JUNG.

P. Melikow, *Das Verhalten von Ammoniumsilicomolybdat und -phosphormolybdat zu Perhydrol.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 605—8. — C. 1912. I. 605.) FRÖHLICH.

P. Melikow, *Eine empfindliche Reaktion auf Molybdänsäure.* Die Rk. gründet sich auf B. des permolybdänsauren Ammoniums, dessen wss. Lsg. rot gefärbt ist. Die zu untersuchende Lsg. wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, in der Kälte mit konz. Ammoniak bis zur alkal. Rk. versetzt und darauf Perhydrollsg. (3—4%ig) zugegeben: bei Ggw. von Molybdänsäure tritt sofort Rosa- oder Rotfärbung auf. Beim Eindampfen der Lsg. tritt nach Zusatz von H_2SO_4 oder HNO_3 die gelbe Farbe der Permolybdänsäure (HMoO_4) auf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 608—9. 16/5. 1912. [10/12. 1911.] Genf. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

W. Normann, *Zur Acetylzahlbestimmung.* Etwa 2 g klares Fett oder Öl werden in einem Verseifungskölbchen mit 4—6 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler eine halbe bis eine Stunde gekocht. Danach wird der Kolben bis an den Hals in ein Wasser- oder Dampfbad gebracht u. durch ein Glasröhrchen, das den Kolbeninhalt gar nicht zu berühren braucht, ein kräftiger Strom CO_2 , N oder bei nicht-oxydierbaren Fetten Luft (vielleicht eignet sich auch Leuchtgas) durchgeleitet. Nach dem Verjagen von sämtlichem Essigsäureanhydrid (etwa $\frac{1}{2}$ Stde.) verd. man den Kolbeninhalt mit etwas Ä., fügt etwa 5 ccm W. hinzu, neutralisiert etwa noch vorhandene Spuren Essigsäureanhydrid und die freien Fettsäuren mit einigen Tropfen wss. Lauge, verseift mit 50 ccm alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. KOH und titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurück. Das verbrauchte Kali wird in üblicher Weise berechnet. Die

	Esterzahl		Gesamtesterzahl des acetyl. Fettes		Hydroxylzahl
	gef.	Mittel	gef.	Mittel	
Ricinusöl {	179,3	} 179,05	340,2	} 340,8	340,8
	178,8		341,5		— 179,05
Ricinusöl, gehärtet . . .	179,6	} 179,75	279,8	} 279,5	161,75
F. 80,8°, Jodzahl 4,9 . .	179,9		279,2		279,5
				99,75	
Waltran A {	188,9	} 188,9	211,0	} 210,85	210,85
	188,9		210,7		— 188,9
				21,95	
Waltran B, gehärtet . .	185,7	} 186,1	195,0	} 195,0	195,0
F. 35,8°, Jodzahl 81,6 . .	186,5		195,0		— 186,1
				9,9	

erhaltene Zahl gibt an, wieviel Kali zur Verseifung des Glycerinesters und des gebildeten Essigesters verbraucht ist. Zieht man von dieser Zahl die leicht zu bestimmende Verseifungszahl bei neutralen Fetten oder die Esterzahl bei säurehaltigen Fetten ab, so bleibt eine Zahl übrig, die angibt, wieviel Kali den in der ursprünglichen Fettmolekel vorhandenen freien Hydroxylgruppen entspricht.

Vf. nennt diese Zahl *Hydroxylzahl*, zum Unterschied von der Acetylzahl, die sich nicht auf das ursprüngliche Öl, sondern auf dessen acetylierte Fettsäuren bezieht. Die obige Tabelle bringt einige Beispiele.

Man kann auch nach der Acetylierung zur Verjagung des überschüssigen Essigsäureanhydrids den Kolbeninhalt mit etwas Bzl. oder Ä. in ein Porzellanschälchen spülen, auf dem Wasserbade unter einem guten Abzuge abdampfen, dann wieder mit Ä. in den Verseifungskolben zurückschöpfen und weiter wie oben verfahren. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 205—6. September. Emmerich. Ölwerke Germania.)
ROTH-Cöthen.

Carl E. Smith und Henry C. Frey, *Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Phenol-p-sulfosäure*. Das Verf. der Bromierung wss. Lsgg. von Phenolsulfonaten zu Dibromphenolsulfosäure (vgl. SENHOFER, LIEBIGS Ann. 156. 103) läßt sich unter den unten angegebenen, genau einzuhaltenden Bedingungen zu einer titrimetrischen Best. von Phenol-p-sulfosäure in einigen ihrer Salze anwenden. Eine Menge Substanz, welche 0,18—0,2 g p-Phenolsulfosäure entspricht, löst man in 50 ccm W., fügt 50 ccm einer wss. Lsg. zu, welche 2,7833 g KBrO_3 und etwa 40 g KBr im l enthält, dann 5 ccm HCl (D. 1,18—1,19), verschließt den Kolben rasch und läßt nicht weniger als 10, nicht länger als 15 Minuten stehen (damit sich nicht Tribromphenol bildet). Eine Trübung oder ein Nd. zeigt das Vorhandensein von störendem Phenol an. Man gießt dann eine Lsg. von etwa 1 g KJ in 5 ccm H_2O sofort zu, und zwar zuerst zur Vermeidung eines Bromverlustes einige Tropfen zwischen Hals u. gut verschlossenem Stopfen, hierauf die gesamte übrige Menge, schüttelt und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. unter Anwendung von Stärkelsg. Man subtrahiert die gebrauchte Anzahl ccm von 50, worauf jeder verbleibende ccm 0,004353 g Phenolsulfosäure entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1040. August. [21/6.] Lab. Power-Weightman-Rosengarten Comp. Philadelphia.)
BLOCH.

Walter Laurén und Einar Idman, *Bestimmung des Camphergehaltes in Spiritus von verschiedenem spezifischen Gewicht*. Vf. haben 1—10%ig. Campherlsgg. mit A. von verschiedener D. hergestellt und durch Zusatz von W. zu 10 g der Lsg. den Punkt bestimmt, bei welchem eine dauernde Opalescenz auftrat. Alle Bestst. wurden bei 15° ausgeführt und die erhaltenen Resultate in Kurven aufgezeichnet. Man bestimmt zuerst die D. der betreffenden Campherlsg., führt dann in der angegebenen Weise die Campherfällung aus und liest hierauf an der betreffenden Kurve den Camphergehalt ab. (Pharmaz. Ztg. 57. 676—77. 21/8. Helsingfors. Analyt. Lab. der Hagnas Apotheke.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Zur quantitativen Bestimmung der Saccharose in verschiedenen Nahrungs- und Genußmitteln*. Nach Verss. des Vf. werden Lsgg. von reduzierenden Zuckern in $\frac{1}{5}$ -n. Alkalilsg. nach 24-stdg. Stehen bei 37° inaktiv. Die dabei entstehende Dunkelfärbung wird wie folgt entfernt: Man neutralisiert ein bestimmtes Volumen der nach Behandlung mit $\frac{1}{5}$ -n. Lauge bei 37° resultierenden Zuckerlsg. mit verd. Essigsäure, versetzt mit 50%iger Mercuriacetatlg., solange ein Nd. entsteht, und liest das Gesamtvolumen ab. Beliebige Menge des Filtrats mit 25%ig. Phosphorwolframsäurelsg. so lange versetzen, als ein Nd. entsteht, Volumen abermals ablesen, filtrieren und polarisieren. Die Polarisation unter Berücksichtigung der Verdünnungen durch die beiden Fällungsmittel ergibt unmittelbar den Gehalt an Saccharose. (Pharm. Zentralhalle 53. 1088—89. 26/9.; Apoth.-Ztg. 27. 759. 28/9. Wien. Vortrag auf der 84. Versamml. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Münster i/W.)
GRIMME.

S. Camilla und C. Pertusi, Über den Nachweis und die Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao, Tee, Kaffee und ihren Zubereitungen. Für den Nachweis von kleinen Mengen Xanthinbasen benutzen Vf. folgende Methoden. Die auf irgend eine Weise isolierte basische Substanz wird in einem Reagensglase mit einigen Tropfen höchst konz. KOH übergossen und allmählich mit gesättigter KMnO_4 -Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von Xanthinbasen bemerkt man unter Reduktion des Permanganats u. Gasentw. den charakteristischen Geruch von Carbylamin. — Die Verf. zur quantitativen Best. von Kaffein und Theobromin werden kritisch besprochen. Auf Grund ausführlicher Verss. wird nachstehende Methode empfohlen: 10 g Schokolade oder Kakao werden $\frac{1}{2}$ Stde. mit 150 ccm W. + 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 gekocht, auf 500 ccm aufgefüllt und heiß filtriert. 250 ccm des erkalteten Filtrats werden nach dem Neutralisieren mit MgO auf dem Wasserbade auf 80 ccm eingengt, wieder mit verd. H_2SO_4 angesäuert und in einem näher beschriebenen App. (siehe Original) 2—3 Stdn. lang mit CCl_4 erschöpft. In Lsg. geht Kaffein, wenig Theobromin u. eventuell Fett. Lsg. mit Paraffin zur Trockne verdampfen, mehrmals mit verd. schwefelsaurem W. auskochen, Lsg. mit der im Extraktionsapp. verbliebenen Fl. mischen, mit 5 g MgO zur Trockne verdampfen u. 4—5 mal 10 Minuten lang mit je 100 ccm Chlf. auskochen. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleiben die Xanthinbasen meistens genügend rein. Ist der Rückstand gefärbt, so behandelt man in wss. Lsg. mit KMnO_4 und schüttelt die rosa Fl. mit Chlf. aus. — Vf. haben diese Methode außerdem an Tee, rohem und gebranntem Kaffee, sowie an Kaffeesurrogaten mit Erfolg ausprobiert. (Giorn. Farm. Chim. 61. 337—44. August. 385—91. September. Turin. Lab. chimic. compartimentale delle Gabelle.) GRIMME.

Remo Corradi, Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wässerung von Milch. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Methode von COMANDECCI und FRONTERA (S. 385) keinen Anspruch auf Richtigkeit machen kann. Die Drehung des Serums, worauf die Methode beruht, wird bedingt durch den Gehalt an Milchsucker. In einwandfreier Milch schwankt letzterer zwischen 3,6 u. 5,5%. Daraus berechnen sich als Drehungen für das Serum von 1,89—2,89°. Außerdem ist es für einen Fälscher eine Kleinigkeit, die Drehung durch Zusatz von Saccharose oder Glucose zu korrigieren. (Boll. Chim. Farm. 51. 330—31. Mai. Rom.) GRIMME.

Conrad Amberger, Beiträge zur Beurteilung der Milch. In Ergänzung seiner früheren Ausführungen (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 369; C. 1912. I. 1920) zeigt Vf. an einem Beispiele aus der Praxis, von welchem Werte für die Beurteilung der Milch die quantitative Ermittlung der Einzelbestandteile der fettfreien Trockensubstanz in Markt- u. Stallprobenmilch sein kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 395—400. 15/9. [4/8.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Maurice François und Edouard Lasausse, Wertbestimmung der abführenden Magnesiumcitratlimonade. Die Ggw. von Magnesiumcitrat in der Limonade läßt sich qualitativ durch Natriumphosphat u. durch die DENIGÈSsche Rk. nachweisen; auch scheiden regelrecht dargestellte Präparate im Laufe einiger Zeit einen Nd. von charakteristischer Form ab. Eine Verfälschung mit Natriumtartrat kann man durch die bekannte Weinsteinrk. erkennen. — Zur quantitativen Best. des Citratgehaltes versetzt man 10 ccm der Limonade mit 50 ccm Bleiessig, bewegt die Fl. 10 Min. lang im Kreise, läßt 12 Stdn. stehen und wäscht den Nd. durch Dekantieren so oft mit je 100 ccm gesättigtem Bleicitratwasser aus, bis das Filtrat durch FeCl_3 nicht mehr rötlich gefärbt wird. Man zers. nunmehr den Bleicitratniederschlag in Ggw. von ca. 150 ccm W. durch H_2S , füllt auf 250 ccm auf und filtriert.

100 ccm des Filtrats kocht man 10 Min. in einer Porzellanschale zur Entfernung des H_2S , läßt erkalten und titriert die in Lsg. befindliche Citronensäure durch Barytwasser in Ggw. von Phenolphthalein; 3000 ccm n. Barytwasser neutralisieren in Ggw. von Phenolphthalein 210 g Citronensäure. — Zur Best. des Mg versetzt man 10 ccm der Limonade in üblicher Weise mit NH_4Cl , NH_3 und Natriumphosphat und bringt das Mg als Pyrophosphat zur Wägung; 222 g des letzteren entsprechen 182 g $3MgCO_3 \cdot MgO \cdot 4H_2O$. — Zur Best. des Na — der Kodex erlaubt die Substitution von 2 g basischem Magnesiumcarbonat durch 4 g $NaHCO_3$ — dampft man 25 ccm Limonade zur Trockne, verascht den Rückstand, laugt das gebildete Na_2CO_3 durch W. aus und bringt es als $NaCl$ zur Wägung. 58,5 g $NaCl$ entsprechen 84 g $NaHCO_3$. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 204—10. 1/9.; Ann. des Falsifications 5. 429—33. Sept.)

DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung*. 1. *Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Albumin im Harn*. Als Reagens dient folgende Lösung: $HgCl_2$, 10,0 g, Citronensäure 20,0 g, $NaCl$ 20,0 g, Wasser 500 ccm. 3 Probiergläser werden mit je 5 ccm filtrierten Harnes versetzt, zu I. und II. fügt man je 1 ccm verd. Essigsäure (30%) hinzu, außerdem zu I. 5 ccm obiger Lsg. II. und III. werden mit W. bis zu gleicher Höhe wie I. aufgefüllt. Umschütteln und gegen einen dunklen Hintergrund vergleichen. Stellt man III. zwischen I. u. II., so ist ein Unterschied in der Trübungsnuance zwischen I. u. II. wesentlich leichter zu erkennen. Bei Ggw. von Albumin neben Eiter ist I. stärker getrübt als II. Geringe Spuren von Mucin u. Nucleoalbumin lassen sich im Vergleich mit III. leicht erkennen. Nimmt beim Verdünnen von II. mit W. die Trübung zu, so deutet das auf Nucleoalbumin. Alkal. Harne sind vor der Fällung mit verd. HNO_3 schwach anzusäuern. Jod u. Brom stören die Rk. nicht. Empfindlichkeitsgrenze 1:120000.

2. *Über den Nachweis von Glucuronsäure in diabetischen Harnen*. 200—400 ccm Harn werden so lange mit Pb-Acetat versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Absitzenlassen, klare Lsg. abgießen und 3—4 mal Nd. mit je 400 ccm W. dekantieren. Erstes Filtrat nochmals mit Bleiessig fällen und Nd. wie beschrieben dekantieren. Vereinigte Ndd. mit wenig W. verrühren, bei 60—70° mit H_2S entbleien, filtrieren und Filtrat auf ca. 30 ccm einengen, erkalten lassen und mit 5 ccm der Lsg. die TOLLENSsche Rk. mit Naphthoresorcin ausführen.

3. *Über den Nachweis von Lävulose bei Ggw. von Dextrose im Harn*. 1 ccm des zehnfach verd. Harnes versetzt man mit 8—10 Tropfen 20%ig. alkoh. Diphenylaminlg. und 1 ccm konz. HCl und erhitzt ca. 50 Sekunden. Rotfärbung, Trübung und Nd. zeigen Lävulose an. Es gelingt so, noch 0,1% Lävulose neben 4—5% Dextrose nachzuweisen. — 4. *Über das Azotometer von Jolles-Göckel*. Demonstration des genannten App. Das Niveauröhr ist vor Staub durch einen Stopfen geschützt, der bei der Messung abzunehmen ist. Der am Entwicklungsgefäß befindliche Glashahn dient zum Druckausgleich beim Einfließen der Bromlauge. Zur Erleichterung der Einstellung der Fl. dient ein am Stativ verschiebbares Lineal. Der App. läßt sich auch als Nitrometer und zu CO_2 -Bestst. anwenden. (Pharm. Zentralhalle 53. 1039—91. 26/9.; Apoth.-Ztg. 27. 758—59. 23/9.; Pharm. Post 45. 785—86. 21/9.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 449—50. 28/9.; Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 203 bis 206. 10/10. Wien. Vortrag auf der 84. Versamml. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Münster i/W.)

GRIMME.

S. Weller, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Vf. vergleicht die Methoden der quantitativen Best. der Harnsäure im Harn u. kommt zum Schluß, daß 1. die Methode nach RUHEMANN zwar schnell ist, aber äußerst ungenau; 2. daß die Methoden nach LUDWIG-SALKOWSKI und HOPKINS genau sind, aber

viel Zeit beanspruchen. Am schnellsten und auch völlig genau ist die Methode von KOWARSKI (Dtsch. med. Wochenschr. 1906), die Vf. mit allen Details wieder gibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 647—52. 16/5.) FRÖHLICH.

E. Sievers, *Nachweis von Teerfarbstoffen in Speisesenf und ein schnelles Verfahren zur Erkennung von Curcuma*. Zum Nachweis von Teerfarbstoff wird das Verf. von BOHRISCH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 285; C. 1904. II. 1073) verwendet; der Nachweis von Curcuma nach BOHRISCH (l. c.) wird dahin abgeändert, daß der Senf (einige g) mit einigen Tropfen A. u. etwa 10 cem Ä. kräftig durchgeschüttelt wird. B. einer Emulsion wird durch Zusatz von etwas Ä. aufgehoben. Von der klar abgegossenen äth. Lsg. läßt man etwas von Fließpapier aufsaugen und prüft nach dem Verdunsten des Ä. mit Borsäure. Die äth. Lsg. kann noch mit NH_3 versetzt und das etwaige Auftreten einer rotbraunen Färbung beobachtet werden. Das Ausziehen des Senfes mit Aceton nach MERL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 526; C. 1908. I. 2210) ist nicht so vorteilhaft wie das Ausziehen mit Ä. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 393—94. 15/9. [4/8.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.) RÜHLE.

Robert Frey, *Prüfung arzneilicher Öle*. Zur Bewertung der äth. Öle ist im Deutschen Arzneibuch das Drehungsvermögen angegeben; beim *Campheröl*, einer Lsg. von Campher in Olivenöl, wird jedoch der Camphergehalt nicht durch Polarisation, sondern durch Wägung des Gewichtsverlustes, den das Öl beim Erhitzen erleidet, ermittelt. Vf. beobachtete für das 10%ige Campheröl eine Rechtsdrehung von $4,6^\circ$ (im 94,7 mm-Rohr), für das 20%ige eine solche von $9,5^\circ$. Im übrigen fand er, teilweise abweichend von den gewöhnlichen Angaben sowie denen des Arzneibuchs, für *rektifiziertes Terpentinöl* $\alpha_D = +2,4$ bis $+2,5^\circ$, *französisches Terpentinöl* $-6,2$ bis $-6,5^\circ$, *Kienöl* (Ol. Pini) $+14,2$ bis $+14,9^\circ$, *Waldwollöl* (Ol. Pini silvestris) $-18,3$ bis $-19,2^\circ$, *Krummhölzöl* (Ol. Pini Pumilionis) $-6,9$ bis $-7,2^\circ$, *Spiköl* $+8,1^\circ$, *Lavendelöl* $+2,0^\circ$, sowie schließlich für einen aus einem Pfefferminzöl mit $\alpha_D = -26,2^\circ$ hergestellten *Pfefferminzspiritus* (Spirit. Ment. pip.) $-2,25^\circ$. (Pharmaz. Ztg. 57. 785. 28/9.) HELLE.

A. Schaeffer, *Eine durch die Anstrichfarbe des Abzuges verursachte Verunreinigung des Untersuchungsgegenstandes bei einer toxikologischen Analyse*. Die Decke des Abzuges hatte im Inneren einen Anstrich mit einer Emaillefarbe erhalten. Die an der Decke kondensierten sauren Wasserdämpfe hatten erhebliche Mengen Zn und Spuren Pb aus der Emaillefarbe gel.; es war eine fast konz. Lsg. von ZnCl_2 entstanden, die beim Herabtropfen in das Untersuchungsmaterial gelangt war. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 403—4. 15/9. [3/8.] Beilo-Horizonte [Brasilien]. Chem. Staatslab. des Staates Minas-Geraes.) RÜHLE.

Ch. Astre, *Abänderung der Methode des Kodex zur Bestimmung des Antipyrins als Jodantipyrin*. Die vom Kodex vorgeschriebene Methode liefert unsichere Resultate, weshalb Vf. folgende Abänderung vorschlägt. Man löst 0,5 g Antipyrin in 50 cem W., bringt die Lsg. 10 Min. auf ein sd. Wasserbad, versetzt sie darauf mit 10 Tropfen NH_3 von 22°Bé . und nach und nach mit so viel Jodjodkaliumlsg., bis die Fl. beim Erhitzen auf dem Wasserbade einige Minuten lang ihre gelbe Farbe behält. Man kühlt den Kolbeninhalt in fließendem W. ab, sammelt den Nd. auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit 50 cem W. aus, trocknet und wägt. 1 g Nd. entspricht 0,70 g Antipyrin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 211—12. 1/9. Montpellier. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

A. Kolb, *Über Wasserreinigung und Kesselsteinbekämpfung*. Erwiderung auf die von BRAUNGARD (S. 66) aufgestellten Behauptungen über das Permutitverf. (Chem.-Ztg. 36. 1153. 3/10. [18/6.] Darmstadt.) JUNG.

Karl Braungard, *Über Wasserreinigung und Kesselsteinbekämpfung*. Die von KOLB (vgl. vorsteh. Referat) kritisierten und angefochtenen Behauptungen über den Wert des Permutitverf. erhält der Vf. aufrecht. (Chem.-Ztg. 36. 1153—55. 3/10. [24/8.] Frankfurt a/M.) JUNG.

O. Dobbstein, *Ausnutzung der Koksofengase zur Gewinnung von Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft*. Vf. schildert die Gewinnung von Salpetersäure nach dem Verf. von HÄUSSER in einer von der Deutschen Stickstoffindustrie G. m. b. H. in Dortmund auf dem Werk „Nürnberg“ der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg erbauten Anlage. („Glückauf“ 1912. 239. 24/2.; Stahl u. Eisen 32. 1571—77. 19/9. Essen.) GROSCHUFF.

J. William Gifford, *Über die bestehenden Grenzen der gleichförmigen Zusammensetzung optischer Gläser*. Aus größeren Massen optischer Gläser, von 15 bis zu einigen Hundert kg, wurden je drei Prismen herausgearbeitet, deren Seiten optisch poliert wurden. Dann wurden die Brechungsindices unter denselben Verhältnissen bestimmt u. miteinander verglichen. Die Abweichungen der Brechungswerte lassen einen Schluß auf eine Ungleichheit in der Glasmasse zu. Die Untersuchung einer größeren Anzahl von Schmelzen von SCHOTT u. Gen. in Jena, PARRA-MANTOIS in Paris u. CHANCE in Birmingham ergab, daß das schwere Bariumcrown Glas die größten Abweichungen in der Homogenität der Schmelze zeigt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 87. 189—93. 21/8. [23/5. 27/6.*].) MEYER.

H. Hanemann, *Das Gefüge des gehärteten Stahls*. (Vgl. Stahl u. Eisen 31. 1365; C. 1911. II. 1388.) Vf. gibt auf Grund der Literatur unter Anwendung der neueren Krystallisationslehren eine zusammenfassende Darst. der Härtevorgänge. Unter Befügung von Gefügebildern werden die einzelnen Gefügebestandteile in abgeschreckten Stählen und die Theorie der Abschreckvorgänge, die Gefügebestandteile der angelassenen Stähle und die Theorie der Anlaßvorgänge und die aus der Theorie sich ergebenden praktischen Folgerungen für die Härtung von Kohlenstoffstahl besprochen. (Stahl u. Eisen 32. 1397—1404. 22/8. 1490—94. 5/9. Charlottenburg. Metallograph. Abt. des Eisenhüttenmänn. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Haakon Styri, *Basisches Verschmelzen von Kupferstein*. (Fortsetzung der technischen Studien von WANJUKOW, Metallurgie 6. 749; v. RAUSCHENPLAT, Metallurgie 7. 151 u. BORCHERS, Metallurgie 7. 435; C. 1910. I. 1196. 1465; II. 1003, und von JÜNGER.) Es werden die Fragen behandelt, welche Steinkonzentration, welche Schlackenkonstitution zu wählen sind, um möglichst schnell zu einem reinen Kupfer zu kommen, u. zwar von dem Gesichtspunkt aus, mit möglichst basischen Schlacken des Typus Ferrit $(\text{MO})_n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Metallurgie 9. 426—31. 8/7. 449—54. 22/7. Metallhüttenmänn. Inst. d. techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie im Jahre 1911*. Bericht über Fortschritte. (Chem. Ind. 35. 491—501. Aug. Frankfurt a. O.) BUSCH.

S. D. Carothers, *Versuche über das Fließen von Öl durch Röhren*. Es werden Verss. beschrieben, die zu Portland mit Röhren von 2, 2,875, 3,125, 6 u. 10 Zoll Durchmesser u. mit einem *Texasöl* vom spez. Gewicht 0,9375 bei 60° F. ausgeführt worden waren. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 87. 154—63. 21/8. [9/5. 13/6.*].) MEYER.

F. Schwarz, *Zur Kenntnis der Säureharze*. Bei der Reinigung von *Mineralölestillaten* mit konz. H_2SO_4 werden dünn- bis dickflüssige, zuweilen zähharzige MM. abgeschieden. Beim Verdünnen mit W. scheidet sich aus diesen Stoffen ein großer Teil der von der S. dem Öl entzogenen Bestandteile als klebrig-harzige M. (Säureharz) ab. Bei einer als Mineralölrückstand bezeichneten Probe war festzustellen, ob sie als Rückstand der Erdöldest. oder als Raffinationsrückstand, bezw. säureharzhaltiges Material anzusehen war. Die wss. Auszüge der eingelieferten braunschwarzen, dickflüssigen Proben reagierten stark alkal. infolge Ggw. von freiem Kalk, was darauf hindeutet, daß abgestumpfte Säureharze vorlagen. In der Asche der aus den klaren Bzn.-Auszügen erhaltenen Ölanteile ließen sich geringe Mengen H_2SO_4 nachweisen, so daß die Ggw. von Sulfosäuren, Alkylschwefelsäuren u. dgl., Begleitern der Säureharze anzunehmen war. Um die in den Mineralölrückständen vorhandenen organischen SS. als solche abzuscheiden, wurden je 5 g Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade mit einer Mischung von absol. A. und wenig HCl, D. 1,19, erschöpfend ausgezogen; die Auszüge wurden vereinigt, auf Zimmerwärme abgekühlt, die vom Unl. abgegossene alkoh. braungefärbte Fl. mit der gleichen Menge W. verd. und nach Zugabe von NaOH bis zur alkal. Rk. mit Bzn. nach SPITZ und HÖNIG behandelt. Nach dem Verdampfen des A. aus der wss.-alkoh. Fl. wurde die wss. Lsg. nach Zugabe von HCl mit Ä. geschüttelt; beim Waschen der äth. Schicht mit W. ging ein Teil der SS. in die wss. Schicht über, was auf Ggw. von sulfurierten SS. hindeutete. Nach Entfernung der HCl durch Waschen mit konz. NaCl-Lsg. und nach dem Verjagen des Ä. wurden braunschwarze, bei Zimmerwärme spröde, harzige SS. erhalten, die in W. mit brauner Farbe klar l., in Bzn. und Bzl. wl. waren. Die Lsg. der SS. in A. verbrauchte merkbliche Mengen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die neutralisierten SS. gaben nach dem Verjagen des A. u. Veraschen des Rückstandes deutliche Rk. auf H_2SO_4 . Es handelte sich also im vorliegenden Falle um Rückstände der Raffination von Mineralölen, nicht aber um solche der Dest. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 210—12. September. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) ROTR-Cöthen.

Patente.

Kl. 4g. Nr. 252369 vom 8/10. 1910. [19/10. 1912].

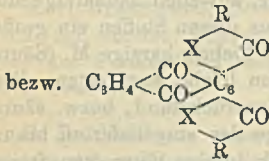
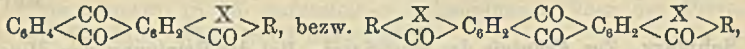
(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 9/11. 1909 ist anerkannt.)

William Arthur Bone, James William Wilson, Leeds, und Cyril Douglas Mc Court, London, *Verfahren zur Verbrennung von explosiven Gasgemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß man brennbare Gase oder Dämpfe mit der zu ihrer chemisch vollkommenen Verbrennung erforderlichen Menge oder mit einem Überschuß an Luft oder Sauerstoff in der Weise durch einen gasdurchlässigen feuerfesten Körper hindurchleitet und bei seinem Austreten aus demselben entzündet, daß das explosive Gasgemisch ausschließlich an der ins Glühen versetzten Austrittswandung des feuerfesten Körpers in einer Schicht von geringer Tiefe flammenlos verbrennt und diese Schicht in glühendem Zustande erhält.

Kl. 8m. Nr. 252266 vom 26/3. 1911. [19/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249238 vom 20/4. 1909; C. 1912. II. 393.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Färben und Drucken tierischer Fasern*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acridon-



derivate und Thioxanthonderivate der Anthrachinonreihe von den allgemeinen beistehenden Formeln (worin X eine Imidgruppe, eine substituierte Imidgruppe oder ein Schwefelatom u. R einen einfachen oder substituierten Benzol-, Naphthalin- oder Anthrachinonrest bedeutet) nach ihrer Reduktion auf der tierischen Faser fixiert.

Kl. 8n. Nr. 252267 vom 28/12. 1911. [17/10. 1912].

Ludwig Lichtenstein, Königinhof a. d. Elbe, *Verfahren zum Drucken von Hydron- und Schwefelfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man den in üblicher Weise hergestellten Druckfarben die Salze höherer nicht sulfurierter Fettsäuren, aromatischer Sulfo- und Carbonsäuren zusetzt.

Kl. 10b. Nr. 252439 vom 12/3. 1908. [17/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246289 vom 8/12. 1907; C. 1912. I. 1645.)

Gewerkschaft Eduard, Langen, Bez. Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels aus eingedickter Ablauge der Sulfitcellulosedarstellung nach Anspruch 2 des Patents 246289*. Der Lauge werden zwecks Beschleunigung der Gelatinierung Stoffe wie Teer, Teerprodd., Asphalt zugesetzt.

Kl. 12e. Nr. 252430 vom 22/4. 1911. [19/10. 1912].

Hermann Pünig, Münster i. W., *Einrichtung zur elektrischen Abscheidung von Staub, Rauch oder Nebel aus Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung eines überall gleichen Abstandes zwischen der sprühenden und flächenartigen Elektrode alle größeren flächenartigen und linearen Bestandteile derselben in kleinere kettenartig verbundene Teile zerlegt und die so der inneren Steifheit beraubten Gebilde aufgehängt werden, so daß sie sich stets genau in die Richtung der Schwerkraft einstellen.

Kl. 12h. Nr. 250968 vom 1/4. 1911. [15/10. 1912].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Ofen für endotherme Gasreaktionen mittels des ruhig stehenden elektrischen Lichtbogens*, dadurch gekennzeichnet, daß isoliert und konaxial zu einer stabförmigen Elektrode ein Düsenkörper, bestehend aus beispielsweise zwei Ringdüsen, angeordnet ist, derart, daß die innere Düse Luft zylindrisch, die äußere dagegen Luft kegelförmig ausbläst, und der Flammenschacht eine derartige Profilierung besitzt, daß die längs der Wand strömende Luft am oberen Ende des Schachtes aus der divergierenden Richtung in eine im wesentlichen zur Ofenachse senkrechte und konvergierende Richtung und schließlich in eine zur Ofenachse parallele Richtung übergeführt wird.

Kl. 12h. Nr. 252270 vom 19/7. 1911. [16/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 242210 vom 11/2. 1911; C. 1912. I. 295.)

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vormals **Alfred Nobel & Co.**, Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen*

Flammenbogen. Die zu behandelnden komprimierten Gase werden jedesmal nur langsam in das Reaktionsgefäß eingelassen und durch den hierbei allmählich wachsenden Druck der Hochspannungsschalter für den Lichtbogenstrom erst in dem Moment, wenn das Reaktionsgefäß vollständig mit dem komprimierten Gas angefüllt ist, selbsttätig eingeschaltet. Auf diese Weise werden die h. Wandungen des Reaktionsgefäßes durch die langsam einströmenden, kälteren, komprimierten Gase gekühlt und die letzteren bereits vor der B. des Lichtbogens entsprechend vorgewärmt. Außerdem wird auch der Stromverbrauch erheblich verringert.

Kl. 12h. Nr. 252271 vom 26/1. 1907. [18/10. 1912].

(Die Priorität der schweizerischen Anmeldung vom 26/1. 1906 ist anerkannt.)

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mit dem elektrischen Lichtbogen, besonders zur Erzeugung von Stickoxyden aus Luft geeignete Vorrichtung*, bei welcher der zwischen einer inneren und einer sie umgebenden äußeren Elektrode gebildete Flammenbogen unter dem Einfluß magnetischer Kraftlinien kreist. Die zylindrische innere Elektrode endigt oberhalb des Endes der rohrförmigen äußeren Elektrode derart frei, daß die kreisende Flamme die Mantelfläche eines Kegels darstellt, durch welchen die zu behandelnden Gase in der Richtung auf das freie Ende der inneren Elektrode durchgetrieben werden.

Kl. 12i. Nr. 252373 vom 14/8. 1910. [18/10. 1912].

Gräflich von Landsberg-Velen und Gemen'sche Chemische Fabrik, Berg- & Hüttenwerke, G. m. b. H., Düsseldorf, Verfahren zum Konzentrieren von Schwefelsäure bei Minderdruck. Man erreicht eine befriedigende Konzentration der S. dadurch, daß man die Schwefelsäure zunächst einer Vorkonzentration bei ungefähr 150–160° unterwirft. Ist eine genügende Vorkonzentration erreicht, so wird die S. in fein zerteilter Form, beispielsweise durch Zerstäuber o. dgl., in einen Turm oder eine ähnliche, gleichwertige Vorrichtung eingeführt, in denen ein Minderdruck herrscht. Die betreffende, den Minderdruck erzeugende Leitung ist oben an der gegebenenfalls turmartigen Kondensationsvorrichtung angeschlossen und führt die säurehaltigen Wasserdämpfe einem oder mehreren Kühlern zu, worauf die Abdämpfe zwecks Absorption noch durch Kalkmilch oder durch irgend eine andere Base hindurchgeleitet werden können.

Kl. 12k. Nr. 252156 vom 14/4. 1911. [14/10. 1912].

Edgar Arthur Ashcroft, London, *Verfahren zur Herstellung von Alkalicyanamiden oder Alkalicyaniden.* Es wird Dicyandiamid oder Tricyantriamid mit einem Alkalamid, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle, zusammengeschmolzen. Die Darst. von Alkalicyanamid erfolgt zweckmäßig bei 350°, diejenige von Alkalicyanid unter Zusatz von Kohle bei 760–850°.

Kl. 12k. Nr. 252272 vom 8/4. 1911. [16/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Abscheidung von Cyanamid aus Kalkstickstoff, darin bestehend, daß man das in bekannter Weise aus Kalkstickstoff in Lsg. erhaltene Cyanamid als Bleiverb. fällt.

Kl. 12k. Nr. 252273 vom 13/9. 1910. [16/10. 1912].

Osterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe, Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus Dicyandiamid bestehenden Substanz. Der möglichst konz. wss. Auszug von Kalkstickstoff wird

mit einer Menge Ammoniak versetzt, welche der Hälfte des gel. *Cyanamids* äquivalent ist, und hierauf Kohlensäure eingeleitet, bis das an das Cyanamid gebunden gewesene Calcium ausgefällt ist. Man hat nun eine Lsg., in welcher an Stelle des Calciums Ammonium getreten ist; diese wird von dem Calciumcarbonat getrennt und in einer mit einem Kolonnenapparat verbundenen Destillierblase eingedampft, wobei das Ammoniak ohne Verlust wiedergewonnen wird, während eine konz. Lsg. von *Dicyandiamid* zurückbleibt, welche zur Krystallisation abgezogen wird.

Kl. 12κ. Nr. 252274 vom 20/3. 1910. [17/10. 1912].

Quintin Moore jr., Glasgow, Schottl., James Cunningham, Banbury, Engl., und James William Bradbeer Stokes, Tollcross, Schottl., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak bei der Herstellung von Brenngas in einem mit mehreren Zonen versehenen Generator* und mit stetiger Zuführung des Brennmaterials. Der zur Erzeugung des Ammoniaks dienende Dampf wird unterhalb der Verbrennungszone eingeführt und das hierbei gebildete Ammoniak oberhalb der Verbrennungszone durch eine äußere Kühlung an der Zers. gehindert.

Kl. 12κ. Nr. 252275 vom 31/7. 1909. [16/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235421 vom 13/10. 1908; C. 1911. II. 170.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen*. Wenn bei dem Verf. des Hauptpatents unter Bedingungen gearbeitet wird, unter denen relativ hohe Ammoniakkonzentrationen erhalten werden (d. h. bei Anwendung besonders wirksamer Katalysatoren oder beim Arbeiten unter sehr hohem Druck), fallen die durch die Wärmereneration bedingten Vorteile nicht mehr entscheidend ins Gewicht, so daß es in diesem Falle genügt, kontinuierlich unter Druck zu arbeiten, ohne gleichzeitig die Anordnung zu treffen, daß eine Wärmeübertragung von dem vom Katalysator abziehenden ammoniakhaltigen Druckgas auf das wieder eintretende kältere ammoniakfreie Druckgas stattfindet. Besonders vorteilhaft ist es auch in diesem Falle, die Abscheidung des Ammoniaks durch Abkühlung vorzunehmen, doch kann diese z. B. durch Auswaschen des Ammoniaks aus dem unter Druck stehenden Gasgemisch mit W. vorgenommen werden.

Kl. 12ι. Nr. 252277 vom 22/1. 1911. [19/10. 1912].

E. Hausbrand, Berlin, *Ausstragevorrichtung für Salzpfannen mit Kratzern, die nur während des Arbeitsganges in die Sole eintauchen*, während beim Rückgange und in der Ruhezeit kein Teil der Ausstragevorrichtung mit der Sole in Berührung kommt. Die Kratzer sind in der Weise an einem durch ein endloses Seil hin und her bewegten Wagen angebracht, daß durch Ziehen an dem die Rückbewegung des Wagens bewirkenden Seiltrum zuerst die Kratzer aus der Sole gehoben werden, und dann erst der Wagen zurückbewegt wird.

Kl. 12ο. Nr. 252039 vom 12/12. 1911. [12/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244320 vom 15/11. 1910; C. 1912. I. 959.)

Albert Wolff, Köln, *Verfahren zur Darstellung von Lösungen der Formiate des Chroms und des Aluminiums*, dadurch gekennzeichnet, daß man konz. wss. Lsgg. der Sulfate des Chroms u. des Aluminiums nicht mit festem Natriumformiat, sondern mit konz. wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen Natriumformiat bei niedriger Temp. versetzt und die entstandenen Lsgg. der Formiate des Chroms, bzw. Aluminiums vom ausgeschiedenen Glaubersalz, beispielsweise durch Zentrifugieren, trennt. Man kann auch die Natriumformiatlg. auf festes oder in wenig W. suspendiertes Chrom-, bzw. Aluminiumsulfat einwirken lassen. Bei der Einw. von

Natriumformiatlg. auf Lsgg. der basischen Sulfate des Chroms u. des Aluminiums, beispielsweise auf Lsgg. von basischem Chrom- $\frac{2}{3}$ -sulfat, werden ebenfalls Lsgg. der Formiate des Chroms, bezw. Aluminiums erhalten.

Kl. 12o. Nr. 252157 vom 20/6. 1911. [14/10. 1912].

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von geruchlosen oder wenig riechenden Estern aus Baldriansäure und therapeutisch wirksamen Alkoholen*, wie Menthol, Borneol, Isoborneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Baldriansäure mit den genannten Alkoholen nach bekannten Methoden zu Isovalerylglykolsäureestern vereinigt. — Der aus Chloressigsäurebornylester und baldriansaurem Natrium dargestellte *Isovalerylglykolsäurebornylester* ist eine dicke Fl., Kp.₁₃ 181°, D.²⁰ 1,027. — *Isovalerylglykolsäureisobornylester*, Kp.₁₃ 182—183°; D.¹⁵ 1,0318. — *Isovalerylglykolsäurementhylester*, Kp.₁₉ 197°; D.¹⁶ 0,986.

Kl. 12o. Nr. 252158 vom 5/2. 1911. [12/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Estern des Borneols und Isoborneols mit den Bromhydro- oder Bromzimsäuren*, ihren Homologen u. Substitutionsprodd., dadurch gekennzeichnet, daß man *Bromhydro-*, bezw. *Bromzimsäuren* oder ihre Derivate oder Homologe mit *Borneol* oder *Isoborneol* in üblicher Weise verestert, oder in die halogenfreien Ester, ihre Derivate oder Homologe, Brom- oder Bromwasserstoff einführt. Man kann auch Bromhydro- oder Bromzimsäure auf *Camphen* einwirken lassen. Die Prodd. zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus und sind geruch- und geschmacklos; sie spalten im Organismus leicht Brom u. Borneol ab und entfalten daher schnell eine beruhigende Wrkg. — *Zimsäureborneolester*, Kp.₁₀ 215°, gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff den *Dibromdihydrozimsäureborneolester*, farblose, glänzende Krystalle, F. 73°. Dieser Ester wird auch aus *Dibromdihydrozimsäurechlorid* und *Borneol* in Ggw. von Pyridin erhalten. — *Dibromdihydrozimsäureisoborneolester* (aus der S. und Camphen oder aus Zimsäureisoborneolester) bildet farblose, glänzende Blättchen, F. 69°. — Aus *Phenylpropiolsäureborneolester*, Kp.₁₀ 230—235°, u. Lg.-Bromwasserstoff entsteht *Bromzimsäureborneolester*, farblose Krystalle, F. 76°. Dieser Ester kann auch aus dem Chlorid der Monobromzimsäure und Borneol dargestellt werden. — *o-Chlorzimsäureborneolester* (farblose Krystalle, erweichen bei 67° und schm. bei 102—108°; wahrscheinlich ein Gemisch zweier Stereoisomeren) liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff den Borneolester der *o-Chlorphenyldibrompropionsäure*, farblose Prismen, F. 91°. — Aus dem Chlorid der *m-Methoxydibromdihydrozimsäure*, F. 189°, erhält man den entsprechenden Borneolester, F. 63—64°. — *Dibromzimsäurechlorid* gibt in Benzollsg. mit Borneol den *Dibromzimsäureborneolester*, F. 65°. — Der aus *p-Methylzimsäure* dargestellte Borneolester liefert mit Brom den *Dibromdihydro-p-methylzimsäureborneolester*, F. 90—91°.

Kl. 12o. Nr. 252159 vom 9/2. 1911. [16/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240827 vom 20/4. 1910; C. 1912. I. 59.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminobenzoylverbindungen der Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäuren*, darin bestehend, daß man, anstatt die Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäuren mit Nitrobenzoylhalogeniden zu kondensieren und die so erhältlichen Prodd. zu reduzieren, die Säurehalogenide der durch Kondensation von Aminobenzoensäuren mit Nitrobenzoylhalogeniden erhältlichen substituierten Aminobenzoensäuren mit der *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* kondensiert und die so erhältlichen Prodd. reduziert.

Kl. 12o. Nr. 252160 vom 13/1. 1911. [15/10. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Butenole*. Läßt man auf Butadiene der allgemeinen

Formel $\text{CH}_2 : \underset{\text{R}}{\text{C}} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, worin R ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl bedeutet,

Fettsäuren unter Zusatz eines Kondensationsmittels, wie z. B. Schwefelsäure, Chlorzink, Kaliumbisulfat, einwirken, so bilden sich Ester. Diese Ester besitzen einen eigentümlichen Geruch und können durch Verseifen in die dazugehörigen Alkohole übergeführt werden. — Aus *Isopren*, Eg. u. konz. Schwefelsäure erhält man *Methylbutenolacetat*, Kp. 100°, D. 0,870; wl. in W., ll. in A.

Kl. 12p. Nr. 251937 vom 21/11. 1911. [11/10. 1912].

Alois Viquerat, Lausanne, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Kreatinin aus Harn*, darin bestehend, daß man 1—2 Tage alten *Harn* bis zur Beendigung der Gasentw. eindampft, die Phosphate aus der Lsg. mit Chlorcalcium ausfällt, der filtrierten, mit etwas Natriumcarbonat schwach alkal. gemachten Fl. eine konz. saure Chlorzinklsg. beigibt, den erhaltenen Nd. des Chlorzinkdoppelsalzes des *Kreatinins* mit Bleihydrat zers. und die so gewonnene *Kreatininsg.* filtriert, mit Tierkohle entfärbt, mit etwas verd. Essigsäure kocht und bis zur beginnenden Krystallisation eindampft. Das erhaltene *Kreatinin* kann zur Herst. von antitoxischen und harntreibenden Heilmitteln usw. verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 251936 vom 9/5. 1911. [11/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250379 vom 17/1. 1911; C. 1912. I. 979.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Estern des Hydrochinins*, darin bestehend, daß man *Chininester*, einschließlich das *Acetylchinin*, mit Wasserstoff in Ggw. von feinverteilten Metallen der Platingruppe oder kolloidalen Lsgg. dieser Metalle behandelt. — *Chininäthylcarbonat* gibt mit verd. Schwefelsäure, kolloidalem *Palladium* und Wasserstoff *Hydrochininäthylcarbonat*. — Aus *p-Aminobenzoylchinin* erhält man in Ggw. von Bariumsulfat, das mit *Palladium* überzogen ist, das *p-Aminobenzoylhydrochinin*. — *Acetylchinin* liefert mit verd. Schwefelsäure, *Palladium*moor und Wasserstoff *Acetylhydrochinin*, Krystalle (aus Bzn.), F. 100°.

Kl. 12p. Nr. 252136 vom 27/4. 1911. [11/10. 1912].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von hydrierten Chinaalkaloiden*. Bei der Hydrierung der Chinaalkaloide mit Wasserstoff ist die Anwendung von kolloidalen Lsgg. von Platinmetallen nicht erforderlich (vgl. Patent 234 137; C. 1911. I. 1567), man kann vielmehr die Anlagerung von Wasserstoff auch mit den Platinmetallen selbst bewirken. Am zweckmäßigsten verwendet man die Metalle in feiner Verteilung in Form der sogenannten Mohre oder auf indifferente Körper niedergeschlagen. — Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. von *Hydrochinin*.

Kl. 16. Nr. 252164 vom 27/1. 1909. [14/10. 1912].

Albert Stutzer, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Herstellung von haltbarem und gut streubarem Kalkstickstoffdünger*, dadurch gekennzeichnet, daß man Kalkstickstoff mit Kalksalpeter bei Schmelzwärme des Zusatzes (höchstens 50°) mischt und die M. dann in üblicher Weise zerkleinert.

Kl. 18b. Nr. 252046 vom 9/11. 1911. [17/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249643 vom 4/9. 1910; C. 1912. II. 562.)

Srol Boruchow Frumkin, Minsk, Rußl., *Vorrichtung zur Umwandlung von*

Roheisen in schmelzbares Eisen. In eine an der einen Seite des Behälters vorgesehene Öffnung ist eine Düse eingesetzt, durch deren seitliche Öffnung die Gebläseluft einströmt, gleichzeitig ist eine zweite Öffnung angebracht, durch die die heißen Abgase austreten.

Kl. 18b. Nr. 252166 vom 7/2. 1911. [14/10. 1912].

Georg Lang, Kattowitz, O.-S., *Verfahren zur Erzeugung von phosphorarmem Ferromangan aus phosphorhaltigen Manganerzen, bezw. aus phosphorhaltigem Ferromangan.* Das phosphorhaltige Metall wird bei einer Temp. von etwa 1200° einem Oxydationsprozesse ausgesetzt, bei dem der Phosphor ohne namhafte Manganverluste verbrennt.

Kl. 22a. Nr. 251843 vom 4/3. 1911. [8/10. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung waschechter gelber bis orangefarbiger Monoazofarbstoffe für Wolle*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. solcher chlorierter Amine der Benzolreihe, die in Orthostellung zur Aminogruppe durch Chlor substituiert sind, mit Alkylaralkylanilinmonosulfosäuren oder ihren kombinationsfähigen Substitutionsprodd. vereinigt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kombination von diazotiertem 2,5-Dichloranilin und Äthylbenzylanilinsulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 252138 vom 26/3. 1911. [15/10. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung wasch- und walkchter roter bis violetter Disazofarbstoffe für Wolle.* Es wurde gefunden, daß rote bis violette Disazofarbstoffe von guter Wasch- u. Walk-echtheit entstehen, wenn man die weiterdiazotierten Monoazoverbb. aus Diazodiaryl-äthern, bezw. deren Sulfosäuren und Aminen der Benzolreihe mit 2-Naphthol oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt, wobei man zweckmäßig die Komponenten so wählt, daß zwei Säuregruppen auf das Farbstoffmolekül kommen. Die als Ausgangsmaterial dienenden Aminodiarylätherderivate erhält man beispielsweise durch Kondensation von 2- oder 4-Nitrochlorbenzolen oder deren Sulfosäuren mit Oxyverbb. der Benzol- oder Naphthalinreihe einschließlich ihrer Sulfosäuren und nachfolgende Reduktion der Nitrodiarylätherverbb. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 4-Aminodiphenyläther, 4-Aminodiphenyläther-2-sulfosäure u. 2-Amino-2'-methyldiphenyläther-4-sulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 252287 vom 26/7. 1911. [16/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 227105 vom 26/5. 1909; früheres Zus.-Pat. 233037; C. 1911. I. 1094.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß ein Molekül einer o-Oxycarbonsäure mit besetzter p-Stellung verwendet werden kann, so daß unsymm. Kondensationsprodd. entstehen, bei denen der Eingriff des Aldehyds in die Oxycarbonsäure bei der einen in p-Stellung, bei der anderen in o-Stellung zum Hydroxyl erfolgt. Solche SS. sind z. B. p-Kresotinsäure, p-Chlor-salicylsäure, p-Chlor-m-kresotinsäure u. 2,3-Oxynaphthoesäure. Die Farbstoffe bilden getrocknet dunkle Pulver, die in Ätzalkalien mit roter bis violetter Farbe löslich sind; aus diesen Lsgg. werden durch Essigsäure die Farbstoffe in violetten bis blauen Flocken ausgefällt. Die Lsg. der Farbstoffe in konz. Schwefelsäure hat eine gelbrote Farbe; beim Eingießen in W. werden violette Flocken ausgeschieden. Die sauren Färbungen auf Wolle sind trüb grauviolett u. gehen durch Nachchromieren in ein klares Violett bis Blau über; diese Färbungen besitzen eine gute Blut- und Walk-echtheit. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation gleicher

Moleküle p-Chlorbenzaldehyd, m-Kresotinsäure u. p-Kresotinsäure; das durch nachfolgende Oxydation erhaltene Prod. wird mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt.

Kl. 22e. Nr. 251956 vom 12/9. 1911. [11/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung küpfenfärbender Anthrachinonderivate*, darin bestehend, daß man o-Diaminoanthrachinone mit Isatin oder dessen Derivaten kondensiert. Die erhaltenen Prodd. sind als Küpfenfarbstoffe durch lebhaftere Nuancen ausgezeichnet und können auch als Ausgangsstoffe zur Darst. anderer Farbstoffe dienen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von 1,2-Diaminoanthrachinon mit Isatin, von 2,3-Diaminoanthrachinon mit 2,4-Dibromisation u. von 1,2,4-Triaminoanthrachinon mit Isatin.

Kl. 22f. Nr. 252177 vom 22/3. 1911. [15/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelber Farblacke*, darin bestehend, daß man die Monoazofarbstoffe, die durch Umsetzung der Kupplungsprodd. von diazotiertem o-Nitranilin, seinen Homologen oder Halogensubstitutionsprodd. und β -Ketonsäureestern mit Ammoniak, Alkyl- oder Aralkylaminen erhältlich sind, nach den in der Pigmentfarbendarst. üblichen Methoden in Farblacke überführt.

Kl. 22g. Nr. 252052 vom 9/6. 1911. [14/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Fettfarben für graphischen Druck, welche die Fähigkeit besitzen, beim Aufdruck nicht durch Papier zu schlagen und in Wasser unlöslich zu sein*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Farbbase mit einer Fettsäure u. einem Harz, gleichgültig in welcher Reihenfolge, zweckmäßig unter Erwärmen, mischt.

Kl. 28a. Nr. 252178 vom 6/8. 1911. [14/10. 1912].

Wilhelm Fahrion, Höchst a. M., *Verfahren der Sämischgerbung*. Es wird in dem zur Gerbung verwendeten Tran oder anderem Öl oder in der zur Gerbung verwendeten Fettsäure eine gewisse Menge Metall, vorwiegend Blei, Mangan, Kobalt, auf irgendeine Weise gelöst, welches alsdann den Gerbeprozess katalytisch beschleunigt.

Kl. 29b. Nr. 252179 vom 10/1. 1912. [15/10. 1912].

La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris, *Verfahren zur Regenerierung von Natronabfallaugen, welche Cellulosederivate gelöst enthalten*, dadurch gekennzeichnet, daß diese Laugen bei passender Konzentration und Temp. mit Schwermetallsalzen, vorzugsweise Kupferverb. verrührt werden u. die Lauge von dem entstandenen unl. Nd. in passender Weise getrennt wird.

Kl. 29b. Nr. 252180 vom 25/5. 1911. [14/10. 1912].

Compagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris, *Verfahren zum Fällen von Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak mittels Ätzalkalien*, dadurch gekennzeichnet, daß man den alkal. Fällbädern l. arsenigsäure Salze zusetzt. Man erhält kupferhaltige Prodd., die den ganzen Kupfergehalt der Cellulose-lsg. enthalten und die nach der Entfernung des Alkalis u. Ammoniaks getrocknet werden können. Der Zusatz von arsenigsäuren Salzen zu den Laugen macht sich darin bemerkbar, daß die erhaltenen Fäden sich nach der Entkupferung durch S. durch eine große Weichheit und Elastizität auszeichnen.

Kl. 32a. Nr. 250918 vom 29/11. 1911. [17/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250167 vom 26/3. 1911; C. 1912. II. 885.)

Siebert & Kühn, Cassel, *Verfahren zur Herstellung von Quarzglas von hoher Haltbarkeit gemäß Patent 250167*. Zur Vermeidung von nachträglich auftretenden Spannungen werden bei der Verarbeitung der Quarzglaskörper gleichzeitig auch die der Schmelzstelle naheliegenden Stellen einer hohen Erhitzung in der Gebläseflamme ausgesetzt. Ferner wird das Herausnehmen der Quarzkörper aus der Gebläseflamme in der Weise vorgenommen, daß sie aus der heißesten Zone der Flamme ganz allmählich in den vorderen kühleren Teil geführt werden.

Kl. 39b. Nr. 252193 vom 18/12. 1910. [14/10. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen*, darin bestehend, daß man ungesättigte Fettsäuren, welche mehr als eine doppelte Bindung oder alkoh. Hydroxylgruppen enthalten, mit Schwefel oder schwefelabspaltenden Mitteln mit oder ohne Zusatz von Kondensations- oder Lösungsmitteln behandelt. Die Prodd. haben den Vorzug, mit Ä. u. KW-stoffen nur wenig aufzuquellen. Diese Eigenschaft ist da von Wert, wo Prozesse in Ggw. von organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden in Apparaten, welche ganz oder teilweise aus kautschukartigen Stoffen hergestellt sind oder mit Dichtungen aus diesen Stoffen versehen sind.

Kl. 39b. Nr. 252194 vom 30/9. 1911. [16/10. 1912].

The Moore Architectural and Engineering Co., Akron, V. St. A., *Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiafall*. Der Abfall wird mit einer Sodalsg. unter Druck erhitzt und unter fortwährendem Umrühren ein elektrischer Strom durch die ganze M. geschickt, worauf die letztere mit W. wiederholt ausgewaschen wird. Zweckmäßig wird der Sodalsg. eine Lsg. von Eisenoxyd beigemischt, um sie elektropositiv zu machen.

Kl. 40a. Nr. 251968 vom 19/4. 1910. [10/10. 1912].

A. H. Brauss & Co., Hamburg, *Verfahren zum Schmelzen sulfidischer Erze im Schachtofen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Erze im Schachtofen der Einw. eines auf ein oder mehrere Atmosphären gepreßten Windstromes ausgesetzt werden.

Kl. 40a. Nr. 252195 vom 23/7. 1910. [17/10. 1912].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 4/11. 1909 ist anerkannt.)

Eduard Dedolph, Kaslo, Brit. Columbia, Canada, *Kontinuierliches Schmelzverfahren zur Gewinnung von Blei oder Zink oder beider Metalle aus ihren Erzen, bezw. ihren Schlacken in Form von Metallrauch, bei welchem das Beschickungsgut mit Brennstoff vermengt wird*. Es wird der für Röst- und Schmelzzwecke in der Hüttenkunde gebräuchliche Drehofen verwendet, dem das Gemenge von Erz, bezw. Schlacke und Brennstoff ohne weitere besondere Zubereitung an einem Ende zugeführt u. dem Boden desselben entlang befördert wird, während von dem anderen Ende des Ofens die Heizgase mit einem Überschuß von Luft in den Ofenraum eindringen. Um eine Abtrennung der als Blei- und Zinkrauch entweichenden Metalle zu erzielen, kann das Verf. in zwei Perioden, bezw. in zwei hintereinander angeordneten Ofenräumen ausgeführt werden, indem in dem ersten Ofenraum das Blei als Hüttenrauch abgeführt wird und in dem zweiten das Zink.

Kl. 40a. Nr. 252196 vom 22/3. 1911. [16/10. 1912].

Eduard Broemme, St. Petersburg, *Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Materialien durch Behandlung mit Alkalibisulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß man

verzinkte Eisengegenstände bei Ggw. reichlicher Wassermengen mit dem Zink äquivalenten Mengen von Alkali- oder Erdalkalibisulfat oder -bisulfit und von Alkali- oder Erdalkalichlorid behandelt.

Kl. 42i. Nr. 251733 vom 31/3. 1912. [7/10. 1912].

Friedrich Edmund Kretzschmar, Elberfeld, *Vorrichtung zum Ablesen der Skala von Aräometern und in Flüssigkeiten eintauchenden Thermometern*. Ein oder mehrere beliebig geneigte, an einer Schwimmvorrichtung beliebiger Gestalt befestigte, ebene, konvexe oder konkave Spiegel sind um die Achse des Meßinstrumentes so angeordnet, daß sie die Skala des Aräometers oder Thermometers nach oben reflektieren und sie dem in Richtung der Skalenachse nach dem Flüssigkeitsspiegel blickenden Beschauer sichtbar machen.

Kl. 42i. Nr. 251734 vom 17/3. 1911. [8/10. 1912].

Alexei Lomschakow, St. Petersburg, *Absorptionsapparat mit Hilfsgefäß zur Gasanalyse*, dessen Inhalt durch Luftdruck, z. B. mittels einer Gummibirne, in den eigentlichen Absorptionsraum unter Störung des Gleichgewichtszustandes im Absorptionsraum und im Hilfsgefäß befördert wird. Das Neue besteht darin, daß Absorptionsraum und Hilfsraum in zweifacher Weise, nämlich durch einen im Querschnitt zusammenhängenden Kanal und außerdem durch eine Anzahl von einzelnen feinen Öffnungen von insgesamt kleinerem Querschnitt, bezw. größerem Durchflußwiderstand als der letztgenannte, miteinander in Verb. stehen, so daß das Gas bei Gleichgewichtsstörung aus dem Absorptionsraum in das Hilfsgefäß verdrängt werden und nur unter energischer Berieselung durch das durch die feinen Öffnungen hindurch- und niederfließende Absorptionsmittel in den Gasraum des Absorptionsgefäßes zurückgelangen kann.

Kl. 42i. Nr. 251736 vom 15/7. 1911. [7/10. 1912].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 17/8. 1910 ist anerkannt.)

Etienne Gibaudan, Château de la Coupe b. Narbonne und **Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz**, Paris, *Alkoholmesser*, der die Summe des Alkoholgehaltes der beständig durchfließenden Fl. selbsttätig dadurch angibt, daß er nach jedesmaligem Durchfluß der gleichen Flüssigkeitsmenge sich um einen dem Alkoholgehalt derselben entsprechenden Betrag fortschaltet und dessen Meßorgan von einer ausbalancierten, um eine in ihrer Ebene liegende Achse schwingbaren Fläche gebildet wird, die nur auf ihrer oberen Seite dem Druck der auf gleicher Höhe gehaltenen Fl. ausgesetzt wird. An der Achse, um die die Fläche schwingt, ist außerhalb der Fl. ein Gegengewicht befestigt, um die Skalenteilung gleichmäßig zu machen.

Kl. 49i. Nr. 251997 vom 15/7. 1911. [10/10. 1912].

Bergmann-Elektrizitäts-Werke Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung körperlicher Gebilde aus pulverförmigem Wolframmetall durch Zusammenpressen ohne Zuhilfenahme eines Bindemittels*, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenpressen im Vakuum erfolgt.

Kl. 53h. Nr. 252320 vom 31/1. 1911. [18/10. 1912].

H. Schlinck & Co. Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung fester Fette aus Ölen*, die bei Anwendung bekannter Kontaksubstanzen additionsfähig für Wasserstoff sind, gekennzeichnet durch die Benutzung einer Schleuder, an oder in deren durchlochter Wandung die Kontaksubstanzen angeordnet

ist, so daß beim gemeinsamen Hindurchschleudern von Öl und Wasserstoff die Sättigung des Öles mit Wasserstoff erfolgt.

Kl. 55b. Nr. 252322 vom 7/5. 1911. [15/10. 1912].

D. Rosenblum, Leon Brech und Edmund Tyborowski, Warschau, *Verfahren zum Entharzen von Holz zur Herstellung von Zellstoff (z. B. nach dem Sulfitverfahren) oder von Holzschliff*. Das Holz wird vor seiner Weiterverarbeitung in geschlossenen Gefäßen der gemeinsamen Einw. von W. und mit demselben emulgierbaren Harzlösungsmitteln bei erhöhter Temp. unterworfen.

Kl. 55c. Nr. 252413 vom 23/6. 1911. [19/10. 1912].

Johannes Gossel, Nordhausen, *Verfahren zur Reinigung von gebranntem Schwefelsaurem Kalk zwecks Verwendung als Füllmittel für Papier, Pappe o. dgl.* Das im Gips enthaltene Schwefelcalcium wird durch einen Zusatz von 2—3% Schwefelsäure und 2—3% schwefelsaurer Tonerde zersetzt.

Kl. 57b. Nr. 252337 vom 13/12. 1911. [18/10. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Schwefeltonung von Silberbildern*. Es werden die mit einer Sulfidlg. getränkten Bilder der Einw. von Oxydationsmitteln unterworfen.

Kl. 57c. Nr. 252414 vom 18/2. 1912. [17/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250815 vom 7/12. 1911.)

W. Scheffer, Berlin-Wilmersdorf, *Photometer*. Es ist nicht die ihre Farbe durch Belichtung ändernde lichtempfindliche Schicht, sondern die ihr vorgeschaltete durchsichtige Schicht mit den an Größe oder Farbintensität zunehmenden Zeichen bedruckt. Bei der Belichtung wird nach der Zeit, die jede einzelne Stufe bis zum Verschwinden ihrer Zeichen erfordert, die Lichtintensität beurteilt.

Kl. 89c. Nr. 251792 vom 25/12. 1909. [7/10. 1912].

Jacob Wolff, Niederrembt, Bez. Köln a. Rh., *Verfahren zur Saftgewinnung aus Zuckerrüben u. dgl.*, durch Auslaugen in einem einzelnen Gefäß, durch welches Rübenschnitzel und Auslaugeflüssigkeit im Dauerbetrieb einander entgegen hindurchgeführt werden. Nachdem die Rübenschnitzel mit Saft vermischt worden sind, werden sie nicht beständig, sondern von Zeit zu Zeit in regelmäßiger Abwechslung mit dem Saftabzug von einer hoch über dem Diffuseur liegenden Stelle aus unter eigenem Druck als breiförmige M. rasch in den Diffuseur eingeführt.

Kl. 89c. Nr. 251793 vom 27/6. 1911. [8/10. 1912].

Albert Stutzer, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften*, dadurch gekennzeichnet, daß man den zuerst mit Kohlensäure u. dann mit schwefliger S. saturierten Saft mit einer solchen Menge von Ammoniumcarbonat — oder dessen Komponenten — zusammenbringt, als zur Überführung des vorhandenen Calciumsulfit in Calciumcarbonat u. Ammoniumsulfid nötig ist, worauf die weitere Konzentration des von den unl., bezw. gefällten Anteilen getrennten Saftes unter Entweichen von Ammoniak und schwefliger S. stattfindet, zum Zweck, die dem Betrieb der Zuckergewinnung schädliche Krustenbildung von Calciumsulfit zu vermeiden.

Kl. 89k. Nr. 251907 vom 31/5. 1911. [10/10. 1912].

W. H. Uhland, G. m. b. H., Leipzig-Gohlis, *Verfahren zum Reinigen von Stärke*, insbesondere Kartoffelstärke, unter Absaugen des Fruchtwassers durch die

Stärkeschicht hindurch, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Filterboden und geschlossenem Boden ausgestattetes Gefäß jeweils mit der ganzen darin zu behandelnden Menge der Fruchtwasser, Fasern und Eiweißstoffe enthaltenden Stärkeaufschwemmung gefüllt und das Absetzen der festen Bestandteile nach ihren spezifischen Gewichten unter gleichzeitigem Absaugen des W. durch den Filterboden hindurch bewirkt wird, und daß diese Maßnahme, wenn erforderlich, nach Aufschwemmung der abgesetzten Schicht in W. wiederholt wird.

Bibliographie.

- Blaas, J.**, Petrographie (Gesteinskunde). Lehre von der Beschaffenheit, Lagerung, Bildung und Umbildung der Gesteine. 3., vermehrte Auflage. Leipzig 1912. 8. mit 124 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.
- Brendler, W.**, Mineraliensammlungen. Hand- u. Hilfsbuch für Anlage u. Instandhaltung mineralogischer Sammlungen. Teil II: Übersicht aller bisher bekannt gewordenen Mineralien und deren wichtige Fundorte. Leipzig 1912. gr. 8. VIII u. 699 SS. Leinenband. Mark 20.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1908—1912. 328 u. 707 SS. m. 314 Fig. Leinenband. Mark 27.
- Classen, A.**, Handbuch der Analytischen Chemie. 6., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Teil II: Quantitative Analyse. Stuttgart 1912. 8. X und 572 SS. mit 56 Figuren. Mark 13.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1906—1912. 354 und 582 SS. mit I Spektraltafel und 56 Fig. Mark 21.
- Costa, G.**, Metallurgia. Torino 1912. 12. c. figure. Mark 5.
- Cramer, W.**, Directions for a practical Course in Chemical Physiology. London 1912. 4. cloth. Mark 2,20.
- Curie, P.**, Die Entdeckung des Radiums. Deutsche Ausgabe. Leipzig 1912. 8. 28 SS. mit 5 Figuren. Mark 1,50.
- Morse, H. W.**, Storage Batteries. Chemistry and Physics of the Lead Accumulator. London 1912. 8. with figures. cloth. Mark 6,30.
- Ostwald, W.**, Grundlinien der Anorganischen Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. XXII u. 860 SS. mit 131 Figuren. Leinenband. Mark 18.
- Stocks, H. B.**, Water Analysis for sanitary and technical Purposes. London 1912. 8. 144 pg. cloth. Mark 4,70.
- Thoms, H., Mylius, E., Gilg, E., und Jordan, K.**, Schule der Pharmazie. (5 Bände.) Bd. II: Chemischer Teil, v. Thoms. 5. Auflage. Berlin 1912. gr. 8. VIII und 536 SS. mit 105 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Vassart**, Couleurs et Colorants dans l'industrie Textile. Paris 1912. 8. 168 pg. av. figures. Mark 5.
- Villon, A. M.**, Traité pratique de la Fabrication des Cuirs et du travail des Peaux. 2. édition, complétée par U. J. THUAU. Paris 1912. 8. av. 178 figures. relié. Mark 20.
- Wahl, A.**, Industrie des Matières Colorantes organiques. Paris 1912. 8. 400 pg. av. figures. Mark 4.
- Witt, O. N.**, Rückblicke u. Ausblicke auf dem Gebiete der Technischen Chemie. Berlin 1911. gr. 8. 17 SS.