

Apparate.

Hans Goerges, *Chemie und Technik extrem hoher Temperaturen*. Eine Beschreibung der *Apparate zur Erzeugung hoher Temp.*, der Temperaturbest., der Unters. bei hohen Temp. und der elektrischen Öfen der Großindustrie. (Die Naturwissenschaften 1. 285—88. Danzig. 21/3.) FÖRSTER.

Ernst Pescheck, *Ein Kühler für Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungen aus einem Stück*. Bei dem Kühler (Fig. 25) sind alle Schlauchverb. fortgelassen, durch die sehr leicht Undichtigkeiten entstehen. Alle nichtgekühlten Teile sind so gerichtet, daß der darin sich kondensierende Dampf in den Destillationskolben zurückfließen muß, also Fehler durch aus dem Glase gelöstes Alkali auf ein Minimum beschränkt sind. Der Destillationsapparat wird mit Stativ, Brenner usw. von der Firma PAUL ALTMANN, Berlin NW. 6, Luisenstr. 47, hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 176. 28/3. [22/2.] Zootechn. Inst. Kgl. Landwirtschaftl. Hochsch. Berlin.) JUNG.

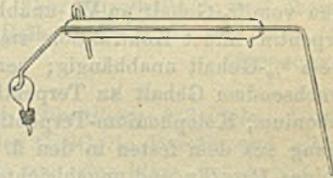


Fig. 25.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Ein einfacher, vollständig aus Glas bestehender Extraktionsapparat*. Der an Hand einer Abbildung beschriebene App. hat etwa die Form eines Erlenmeyerkölbchens mit verlängertem Halse; in diesen wird ein kleines, als Kühler ausgestaltetes Gefäß eingehängt (die Kondensation der Dämpfe geschieht an der Außenfläche des Gefäßchens). Das eigentliche Extraktionsgefäß von üblicher Form mit dem Heberrohr hängt im konischen Teile des Erlenmeyers; es ruht mit seinem oberen Rande auf kleinen, beim Übergange des Erlenmeyers in den Hals angebrachten Stützen. Die extrahierende Fl. befindet sich am Boden des App. Wichtig ist, daß die Extraktion etwa bei der Siedetemp. der extrahierenden Fl. vor sich geht. (The Analyst 38. 143—44. April. [5/3.*]) RÜHLE.

E. W. Washburn und J. E. Bell, *Ein verbesserter Apparat zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten*. Bei dem App., welcher zur Messung der Leitfähigkeit mittels Wechselstromes benutzt wird, ersetzt Vf. die Induktionsspule als Stromquelle durch einen Hochfrequenzgenerator, der einen reinen Strom einer einzigen Frequenz gibt, also ganz frei ist von den Obertönen, welche in dem verwickelten Wellensystem einer Induktionsspule vorhanden sind. Zum Messen hoher Widerstände (20000 Ohm oder mehr) ersetzt er den gewöhnlichen Widerstandskasten durch einen, in dem die Widerstandseinheiten frei von Induktion und Kapazität sind. Schließlich benutzt er noch ein gestimmtes Telephon und eine durch Widerstandsspulen beiderseits verlängerte Brücke und nimmt alle Messungen an der Mitte der Brücke vor. Mit dem so veränderten App. kann die Leitfähigkeit

jeder Lsg. eines Elektrolyten von reinem W. bis zu einer mehrmals normalen Lsg. sehr leicht mit 0,01% Übereinstimmung, bei sorgfältiger Arbeit in den meisten Fällen mit 0,001% Übereinstimmung bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 177—84. Februar. [18/1.] Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. of the Univ. of Illinois.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, *Zwanzigster Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Über die während des Jahres 1912 veröffentlichten Bestimmungen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 227—35. März. — C. 1913. I. 2 u. 486.) BLOCH.

Jos. Frank, *Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften kolloider Lösungen.* 1. *Volumänderung bei der Wasseraufnahme, bezw. Lösung von Kolloiden.* Beim Mischen von Wasser mit Gelatine, bezw. Stärke tritt Kontraktion ein, u. zwar wächst die Kontraktion des W. zunehmend mit steigendem Gehalt an der anderen Komponente der Mischung. Bezogen auf Gelatine und Stärke ist die Kontraktion dagegen vom %-Gehalt an W. unabhängig. Auch beim Auflösen von Kolophonium in Terpentin findet Kontraktion statt. Bezogen auf Terpentinöl ist sie ebenfalls von dem %-Gehalt unabhängig; bezogen auf Kolophonium steigt sie zunehmend mit wachsendem Gehalt an Terpentinöl. — 2. *Schmelzwärme von Kolloiden.* Bei Kolophonium, Kolophonium-Terpentinöl- und Gelatine-Wassergemischen tritt beim Übergang aus dem festen in den fl. Zustand kein merklicher Wärmeverbrauch auf. Für reines Paraffin und ungebleichtes Bienenwachs fand Vf. nach derselben Methode (Aufnahme von Erwärmungskurven) deutliche F.F. bei 53°, bezw. 64,5°.

3. *Ausdehnungskoeffizient von Kolloiden.* Der Ausdehnungskoeffizient der Gelatine-Wassergemische mit und ohne Glycerinzusatz nimmt schnell mit steigender Temp. bis zu einem Maximum zu, fällt dann und steigt, nachdem ein Minimum erreicht ist, wenn auch langsamer als früher, wieder an. Diese Maxima u. Minima sind bei höheren Gehalten an Gelatine u. bei Gemischen mit Zusatz von Glycerin ausgeprägter u. entsprechen höheren Temp. als bei geringeren Gehalten. — Der Ausdehnungskoeffizient des Kolophoniums steigt mit wachsender Temp. erst sehr schnell, dann langsamer an, um schließlich wieder schneller anzusteigen. Die Temp., bei der das schnelle Wachsen des Ausdehnungskoeffizienten in ein langsames übergeht, ist dieselbe, bei der die Bruchfestigkeit ihren maximalen Wert erreicht. Bei Zusätzen von Terpentinöl werden die beiden schnell ansteigenden Äste immer flacher; der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit steigendem Gehalt an Terpentinöl zu.

4. *Innere Reibung kolloider Lösungen.* Vf. untersuchte alkoh. und wss. Lsgg. von Anilinrot, Chrysoidin, Diamantfuchsin, Methylviolett, Methylenblau, Erythrosin, Eosin, Nigrosin, Fluorescein, Immedialblau, Kongorot, Tropäolin, Safranin, Malachitgrün. Die meisten derselben sind in wss. wie alkoh. Lsg. kolloid u. beeinflussen den Reibungskoeffizienten in alkoh. Lsg. prozentuell stärker als in wss. Die Erscheinung des Alterns zeigten Malachitgrün und Safranin. Der nach der Formel von EINSTEIN berechnete Reibungskoeffizient stimmt nicht mit dem experimentell bestimmten, der nach der Formel von HATSCHKE berechnete nur in einigen Fällen. (Kolloidchem. Beih. 4. 195—228. 20. 2. 1913. [24/11. 1912.] Erlangen. Physik. Inst.)

GROSCHUFF.

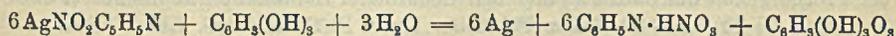
Carl Benedicks, *Die Natur der elektrischen Kolloidsynthese.* (Abdruck aus Ark. för Mat., Astron. och Fysik Stockholm 3. Nr. 7, unter Anfügung einiger Zusätze; vgl. S. 982.) Vf. untersuchte die elektrische Zerstäubung der Metalle nach

der Methode von THE SVEDBERG mkr. An den Anlegeflächen der kurz dauernden Lichtbögen, die bei der Induktorientladung mit parallel geschalteter Kapazität erhalten werden, schmilzt das Metall unter B. deutlicher Schmelzkrater (vgl. Photographie des Originalen). Die nach dem Aufhören des Bogens zuströmende Fl. veranlaßt die Ausschleuderung (Zerstäubung) des geschmolzenen Metalles. Die abgeschleuderten Metallpartikel bestehen hauptsächlich aus Schmelzkugeln. Die Zerstäubung ist in hohem Grade von der totalen Schmelzwärme und der Wärmeleitfähigkeit der Metalle abhängig. Dadurch erklärt sich auch die von THE SVEDBERG gefundene Reihenfolge der Metalle bei der Zerstäubung. Eutektische Legierungen haben (wahrscheinlich veranlaßt durch die größere Viscosität der Schmelze) eine beträchtlich größere Zerstäubungshärte als die darin enthaltenen reinen Metalle. Die Zerstäubung ist abhängig von der Stromstärke, aber nicht von der Stromrichtung. Weiter diskutiert Vf. die *Metallzerstäubung bei der Gleichstromelektrolyse* und die *Kathodenzerstäubung im Vakuum*, welche Vf. ebenfalls in erster Linie durch thermisch-mechanische Vorgänge erklärt, und fügt in einem Nachtrage noch einige erklärende Bemerkungen an über den Ausdruck Kolloidsynthese (Vf. versteht darunter ebenso wie THE SVEDBERG lediglich eine Methode, Metalle und andere Stoffe zu zerstäuben), über die Mikrophotographie feinsten Suspensionen, über Schmelzen und Vergasen bei der Zerstäubung, über physikalische und chemische Faktoren bei der Zerstäubung. (Kolloidchem. Beih. 4. 229—260. 20/2. 1913. [13/12. 1912.] Stockholm. Physik. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

A. Pieroni, *Über eine neue Methode zur Herstellung kolloidaler Lösungen*. Vorläufiger Bericht. Löst man AgNO_3 oder CuSO_4 in Pyridin und gibt eine Lsg. von Pyrogallol in Pyridin hinzu, so erhält man eine klare, bei AgNO_3 gelbe, bei CuSO_4 tiefbraune Fl., die sich mit W. verdünnen lassen u. kolloidale Lsgg. darstellen. Bei den Ag-Lsgg. schwankt die Farbe je nach der Konzentration in auffallendem Lichte von Hellgrau bis Graubraun, bei durchscheinendem Lichte von Gelb bis Violett. Auf diese Weise lassen sich viele Verbb. in kolloidalen Lsgg. herstellen, z. B. Ag_2S und HgS , indem man mit H_2S gesättigtes Pyridin zu einer Lsg. von AgNO_3 oder Hg-Acetat in Pyridin gibt.

Experimenteller Teil (zusammen mit E. Tonnioli). Auflösen von 3,5778 g AgNO_3 und 1,1424 g Pyrogallol in trockenem Pyridin. Beide Lsgg. auf 50 cem auffüllen. Nach der Gleichung:



entsprechen 2 cem obiger AgNO_3 -Lsg. 1 cem der Pyrogallollsg. Mischt man beide Lsgg. in diesem Verhältnis miteinander, so erhält man eine hellgelbe Fl., die beim Verdünnen mit W. in die kolloidale Ag-Lsg. übergeht. Nachstehende Tabelle gibt die mit der Konzentration schwankenden Färbungen in durchscheinendem u. auffallendem Lichte wieder:

Farbe der Lsg.		Konzentration in mg in 100 cem der Fl.		
in auffallendem Lichte	in durchscheinendem Lichte	Ag	Pyrogallol	HNO_3
von Hellgrau /	gelb	7,14	1,83	4,16
	gelbrot	14,28	3,66	8,32
	rotgelb	21,42	5,49	12,48
	rotbraun	28,56	7,32	16,64
	rotviolett	36,70	9,15	20,80
	bis Graubraun	violett	49,98	10,98

Eine Lsg. mit einem Gehalte von 0,05 g Ag in 100 ccm ist genügend haltbar. Aus konzentrierteren Lsgg. läßt sich der größte Teil des Kolloids durch Zentrifugieren abscheiden. Arbeitet man mit konzentrierteren Lsgg. wie oben angegeben, so scheidet sich das meiste Ag als Spiegel ab. Unter Anwendung von Gerbsäure an Stelle von Pyrogallol als Reduktionsmittel wurden nachstehende Färbungen beobachtet:

Farbe der Lsg.		Konzentration in mg in 100 ccm der Fl.	
in auffallendem Lichte	in durchscheinendem Lichte	Ag	HNO ₃
von Hellgrau /	gelb	10,72	6,25
	rotgelb	21,44	12,50
	rotbraun	32,16	18,75
	rotviolett	42,88	25,00
	dunkel rotviolett	53,60	31,25
	bis Rotbraun	violett	64,32

Bei Gerbsäure beträgt also die Maximalkonzentration 0,064 g Ag in 100 ccm. Höhere Konzentrationen verhalten sich wie die mit Pyrogallol. Wegen der relativ schweren Löslichkeit der Gerbsäure arbeitet man am besten bei einer Temp. von 80°. (Gazz. chim. ital. 43. I. 197—200. 24/2. 1913. [Dez. 1912.] Bologna. Chem.-pharm. Inst. der Univ.) GRIMME.

Charles Sheard, *Die von erhitzten Salzen erzeugte Ionisation*. Versuche mit *Cadmiumjodid* bewiesen, daß die beim Erhitzen dieses Salzes auf 350—500° beobachtete *Ionisation* zum Teil eine Ionisation des Joddampfes ist. Durch Variierung des Experiments (Kühlen der Elektrode) konnte gezeigt werden, daß außerdem Ionenemission direkt aus dem Salz stattfindet, und daß sowohl positive als auch negative Ionen emittiert werden. Erhitzt man das Salz, so ist zunächst eine beträchtliche negative u. fast keine positive Ionisation zu konstatieren. Bei längerem Erhitzen wächst die positive Ionisation auf ein Maximum und nimmt dann wieder ab, während die negative Ionisation kontinuierlich abnimmt. Das sublimierte Salz ist weniger aktiv als das nicht sublimierte. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß bei der negativen Ionisation die Jodkomponente eine wichtige Rolle spielt, da der Prozentgehalt des Salzes an Jod bei wiederholter Sublimation abnimmt. (Philos. Magazine [6] 25. 370—89. März. Princeton Univ. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

Heinrich Löwy, *Die Interferenz der Röntgenstrahlen und die Sichtbarkeit des kristallographischen Raumgitters*. Hinweis auf die Bedeutung der Beugungsfiguren für die Erforschung der Bewegung der Moleküle. (Die Naturwissenschaften 1. 105 bis 107. 31/1.) FÖRSTER.

J. Crosby Chapman, *Erzeugung fluorescencer Röntgenstrahlung*. Vf. unterzieht die BRAGGSche Theorie (vgl. BRAGG, PORTER, Proc. Royal Soc. London 85. Serie A. 349; C. 1911. II. 1097), nach welcher die fluorescencante X-Strahlung nicht durch die direkte Wrkg. des Primärbündels, sondern indirekt durch die Wrkg. der ausgetriebenen β -Strahlen erzeugt wird, einer kritischen Nachprüfung. Er kommt zu dem Resultat, daß die Bombardementtheorie BRAGGS nicht im geringsten dem Vorgang der Erzeugung der fluorescencen X-Strahlen entspricht. (Philos. Magazine [6] 25. 359—70. März. WHEATSTONE Lab. King's Coll.) BUGGE.

H. Sieveking, *Über den jetzigen Stand der Forschung über Radioaktivität*. Zusammenfassender Bericht. (Die Naturwissenschaften 1. 129—33. 7/2. Karlsruhe.) BUGGE.

Cr. Musceleanu, *Eine Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme der Metalle*. Das zu verdampfende Metall wurde in einen mit Glas umgebenen eisernen Fingerhut gebracht, der in einem evakuierten Rohr als Anode diente; als Kathode diente eine WEHNELT'sche Oxydkathode auf Pt. Mit dieser Vorrichtung war es möglich, der Anode relativ große Energiemengen auf elektrischem Wege zuzuführen und das betreffende Metall zu schmelzen und zu verdampfen. Die Temp. der Anode wurde mit einem Thermolement gemessen, der Anodenfall mittels einer Sonde, die 2—3 mm oberhalb der Anode angeordnet war. Nach Anbringung einer Reihe von Korrekturen, z. B. für die durch Strahlung abgegebene Wärme, berechnet sich für die Verdampfungswärme L bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die folgende Tabelle:

Metall	Hg	Cd	Zn	Mg	Bi
L (pro g)	63,66	181,0	365,8	1700,0	161,5 cal.

Die Werte der TROUTON'schen Regel $\left(\frac{ML}{T}\right)$ liegen für die ersten drei Metalle zwischen 19 und 23, für Bi und Mg zwischen 28 und 33. (Bull. de l'Acad. Roum. I. 145—51. 1/3. [3/1.*].) SACKUR.

M. A. Rosanoff, *Umriss einer Theorie der homogenen Katalyse*. Es sollen versuchsweise einige Änderungen der bisherigen, von OSTWALD eingeführten Auffassung der Katalyse vorgeschlagen werden. Die homogene Katalyse soll unterschieden werden in direkte oder chemische und in indirekte oder Mediumkatalyse. Ein direkter Katalysator nimmt zwar an der Rk. teil, erscheint aber nicht in der stöchiometrischen Gleichung. Ein indirekter Katalysator nimmt an der Rk. nicht teil, beeinflusst ihre Geschwindigkeit aber durch Wrkg. auf Assoziation, Dissoziation u. dgl. Indirekte Katalysatoren sind alle Substanzen. Direkte Katalysatoren gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, nicht aber dem OSTWALD'schen Prinzip, wonach Katalysatoren Rkk. nicht möglich machen, sondern nur beschleunigen. Indirekte Katalysatoren gehorchen dem Massenwirkungsgesetz nicht, was sich auch aus neuen experimentellen Tatsachen ergeben hat, dagegen folgen sie alle dem OSTWALD'schen Prinzip. Die Zahl der möglichen indirekten Katalysatoren einer Rk. ist unbegrenzt groß. Alle negativen Katalysatoren gehören zu dieser Gruppe. Die Geschwindigkeit einer Rk. ist also gleichzeitig beherrscht vom Massenwirkungsgesetz und von einem Katalysegesetz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 173—77. Februar 1913. [29/11. 1912. Worcester, Mass. Chem. Labb. of CLARK Univ.] LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Niratan Dhar, *Untersuchungen über Doppelsalze und Komplexsalze*. I. Mitteilung. Die Unterss. wurden zur Systematisierung verschiedener Reihen von Verbb. unternommen, von denen zum Teil nicht feststand, ob sie Doppel- oder Komplexsalze waren. Die Entscheidung wurde auf Grund der Best. des molekularen Leitvermögens der Salze, tunlichst auch seiner Komponenten, bei verschiedenen Verdünnungen getroffen (vgl. JONES etc., Amer. Chem. Journ. 19. 83; 22. 5. 12; C. 97. I. 579; 99. II. 353; RAY und DHAR, Journ. Chem. Soc. London 101. 965; C. 1912. II. 905). Da das molekulare Leitvermögen von Salzen mit zwei einwertigen Ionen, das bei einer Verd. von 1024 l bei 25° zwischen 85—150 beträgt, von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt u. diese von der Größe des Ions stark beeinflusst wird, ist in der molekularen Leitfähigkeit ein Mittel zur Erforschung der

Konstitution der Salze gegeben. Salze mit mehrwertigen Ionen zeigen ähnliches Verhalten. Bei allen Verss. kam W. mit einem Leitvermögen von $1,2 \times 10^{-6}$ bei 30° zur Anwendung; der Hauptbestandteil des Salzes wurde analytisch bestimmt. Die Mittelwerte für das molekulare Leitvermögen sind für

Salze mit 2 einwertigen Ionen	2 schnelle Ionen	1 langsames Ion	2 langsame Ionen
mit 3 Ionen	150	120	85
mit 4 Ionen	310	260	190
mit 5 Ionen	480	420	380
mit 5 Ionen	640	550	510

Kaliumkobaltinitrit, $K_3Co(NO_2)_6$ und *Natriumkobaltinitrit*, $Na_3Co(NO_2)_6$, geben in ziemlich konz. Lsg. 4 Ionen; bei Verd. von 1000 l sehr schwache Zers. des komplexen Kobaltinitritions, $Co(NO_2)_6'''$; mol. Leitvermögen fast 520; die Lsgg. zeigen schwach saure Rk.; starke Basen fällen geringe Mengen $Co(OH)_3$; die Farbe ist in konz. Lsgg. tiefbraungelb, in verd. Lsgg. dagegen fast gelb. — *Kaliumwismutthiosulfat*, $K_3Bi(S_2O_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$; Salz mit 4 Ionen; mol. Leitvermögen etwa 490 bei Verd. von 1000 l; zeigt keine Rkk. auf Bi; die Salzlsg. zers. sich in 3—4 Stdn. Der Komplex ist ein Wismutthiosulfatanion, $Bi(S_2O_3)_3'''$. — *Bariumchromioxalat*, $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 8H_2O$. Komplexsalz; zeigt keine Rk. auf Cr''' ; enthält das komplexe Chromioxalatanion, $[Cr(C_2O_4)_3]'''$. — *Kaliumferrioxalat*, $K_3Fe(C_2O_4)_3$, Komplexsalz; zeigt keine Rk. auf Fe''' ; enthält das komplexe Ferrioxalatanion, $[Fe(C_2O_4)_3]'''$. — *Kaliumantimonyloxalat*, $K_3Sb(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$; Doppelsalz; gibt die Rkk. der einzelnen Ionen; mol. Leitvermögen fast gleich der Summe der Werte für die Komponenten. — *Kaliumkobaltcyanid*, $K_3Co(CN)_6$; Komplexsalz; mol. Leitvermögen bei Verd. von 1000 l etwa 470; zeigt in wss. Lsg. die gelbe Farbe des komplexen Kobaltcyanidanions, $[Co(CN)_6]'''$. — *Kobaltmercurirhodanid*, $CoHg(CNS)_4$, Komplexsalz; mol. Leitvermögen bei Verd. von 1000 l fast 210; bleibt in dieser Verd. noch merklich undissoziiert; besitzt das komplexe $[Hg(CNS)_4]'$, da Hg'' nicht durch Alkalien gefällt wird. — *Magnus' Salz*, $Pt(NH_3)_4PtCl_4$, wird in wss. Lsg. in die Komponenten zers.; zeigt anormale mol. Leitfähigkeit. — *Kaliumkobaltorhodanid*, $K_3Co(CSN)_4$; reinblaue Krystalle; typisches Doppelsalz; in nicht wss. Lsg., d. h. undissoziiert, von blauer Farbe; in wss. Lsg. von der rötlichen Farbe des Co'' ; molekulares Leitvermögen fast gleich der Summe des Leitvermögens der Komponenten. — *Nitroprussidnatrium*, $Na_2Fe(NO)(CN)_5$, typisches Komplexsalz mit dem Nitroferriocyanidanion, $[Fe(NO)(CN)_5]'$; zeigt keine Rk. auf Fe''' und $(CN)'$; mol. Leitvermögen bei Verdünnung von 1000 l fast 250.

Kaliumchromirhodanid, $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, Komplexsalz mit dem Chromirhodanidanion $[Cr(CNS)_3]'''$; zeigt keine Rk. auf Cr''' ; mol. Leitvermögen bei Verd. von 1000 l etwa 460. — *Calciumkaliumferrocyanid*, $CaK_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, *Bariumkaliumferrocyanid*, $BaK_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, *Calciumtartrat*, $Ca(C_4H_4O_6) \cdot 3H_2O$, *Bleibenzot*, $Pb(C_6H_5COO)_2$; elektrisches Verhalten normal; der Dissoziationsgrad dieser Verbb. erreicht erst bei sehr hohen Verdünnungen einen Maximalwert. Hieraus folgt, daß Salze mit 2 zwei- oder höherwertigen Ionen nicht so stark dissoziiert sind, wie Salze mit einwertigen Ionen unter ähnlichen Verhältnissen. — *Triamminkobaltinitrit*, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$; in wss. Lsg. fast nichtleitend. — *Carbonatotetramminkobaltinitrat*, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, Komplexsalz mit dem Carbonatotetramminkobaltion $[Co(NH_3)_4CO_3]$; mol. Leitvermögen bei Verd. von 1000 l fast 140. Die etwas höhere Zahl ist durch Hydrolyse und geringe Zers. des komplexen Ions bedingt. — *Chloropentamminkobaltichromat*, $[Co(NH_3)_5Cl]CrO_4$, *Chloropentamminkobaltioxalat*, $[Co(NH_3)_5Cl]C_2O_4$, *Kobaltchloroamminmercurichlorid*, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \cdot 3HgCl_4$; typische Komplexsalze mit dem Chloropentamminkobaltion $[Co(NH_3)_5Cl]''$; zeigen keine Rk. auf Co''' ; unterliegen bei sehr großer Verd. einer geringen Zers. u. Hydrolyse; bei

den Pentamminsalzen nimmt das Leitvermögen allmählich zu. — *Croceokobaltchlorid*, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$, *Croceokobaltsulfat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$, *Croceokobaltnitrat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$; Komplexsalze, aus denen Alkalien Co^{++} nicht fällen; mol. Leitvermögen bei Verd. von etwa 1000 l fast 136 beim Chlorid, 140 beim Nitrat u. 251 beim Sulfat. Die geringe Zunahme ist auf eine schwache Zers. des komplexen Dinitrotetramminkobaltions $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{++}$ zurückzuführen; sie ist auch durch Hydrolyse bedingt, die infolge verschiedener Stärke von Base und S. zustande gekommen ist. Die wss. Lsg. zeigt schwach saure Rk.; ihre Farbe weicht stark von der Farbe der Komponenten ab. Eine Unters. der Konstitution der beschriebenen Salze von anderen Gesichtspunkten aus ist im Gange. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 43—58. 14/2. 1913. [7/12. 1912.] Calcutta. Chem. Lab. des Presidency College.)
FÖRSTER.

Georges Baume und F. Louis Perrot, *Das Atomgewicht des Chlors*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe C. 1912. II. 1520.) Nachzutragen ist folgendes. Gefunden wurde das At.-Gew. des Cl im Mittel zu 35,462, wenn $N = 14,008$ gesetzt wird. (Journ. de Chim. physique 11. 53—62. 28/2. 1913. [Nov. 1912.] Genf. Lab. f. phys. Chem. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

A. Jaquerod und M. Tourpaian, *Über das Gewicht eines Normalliters gasförmigen Chlors und Siliciumtetrafluorids*. Beitrag zur Bestimmung der Atomgewichte des Cl und F. Das Chlor, dessen D. bestimmt werden sollte, wurde durch Einw. von 20%ig. Salzsäure auf gefülltes Mangandioxyd, durch Einw. von 38%ig. Salzsäure auf reines Kaliumpermanganat und durch Erhitzen von Aurichlorid auf 300—350° dargestellt. Die D. des nach den ersten beiden Methoden dargestellten Chlors wurde nach einem hydrostatischen Verf. unter Anwendung des ARCHIMEDESschen Prinzips (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [6] 31. 20; C. 1911. I. 705) gemessen, die D. des nach dem letzten Verf. gewonnenen Chlors nach der volumetrischen Methode. Ein durch Elektrolyse einer Mischung von AgCl und PbCl_2 dargestelltes Chlor erwies sich stets als durch Chlorwasserstoff verunreinigt. Die *D. D.* des nach den verschiedenen Methoden dargestellten und gemessenen Chlors bei 15° und 725 mm waren 2,8966, 2,8968 und 2,8960, im Mittel also 2,8965. Der *Ausdehnungskoeffizient* bei 725 mm wurde zu $\alpha = 0,003836$ bestimmt. Das *Gewicht des Normalliters Chlors* berechnet sich dann unter Annahme des LEDUCSchen Wertes $A = 0,00025$ für die Abweichung des Chlors vom MARIOTTESchen Gesetze $\frac{p \cdot v}{p_0 \cdot v_0} = 1 + A(p_0 - p)$ zu $L = 3,214$. Die *D. des Siliciumtetrafluorids*, das auf nassem Wege durch Einw. von 660 ccm konz. H_2SO_4 auf ein inniges Gemisch von 300 g CaF_2 und 300 g Quarzsand und auf trockenem Wege durch Erhitzen von Bariumfluorsilicat dargestellt worden war, wurde nach der hydrostatischen Methode bei 20° und 725 mm zu 4,1627, nach der Ballonmethode zu 4,1634 bestimmt. Der *Ausdehnungskoeffizient* unter 725 mm Druck ist $\alpha = 0,003752$ und $A = 0,000069$. Daraus ergibt sich das *Gewicht eines Normalliters Siliciumtetrafluorids* zu $L = 4,693$. (Journ. de Chim. physique 11. 3—28. 28/2. Physikal. Lab. d. Univ. Neuchâtel.)
MEYER.

Fritz Friedrichs, *Über die Extraktion mit verflüssigten Gasen und die Ammonolyse von Hydrazinsulfat*. Es wird auf die zu wenig beachtete Verwendbarkeit verflüssigter Gase, wie Ammoniak, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Methylamin etc. als Extraktionsmittel hingewiesen und ein hierzu verwendbarer *Extraktionsapparat* beschrieben. Mit Hilfe dieses App. wurde die *Ammonolyse von Hydrazinsulfat*, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4$, verfolgt (vgl. BROWNE, WELSH, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1728; HOULEHAN, Journ. Americ. Chem.

Soc. 33. 1734) und gefunden, daß diese mit fl. NH_3 quantitativ erfolgt, so daß einer Herst. von wasserfreiem Hydrazin in größerem Maßstabe nach dieser Methode keine Schwierigkeiten im Wege liegen. Der beschriebene App. ist von GREINER und FRIEDRICH, Stützerbach i. Thüringen zu beziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 244—47. März; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 201—3. 11/4. [30/1.] CORNELL Univ. Ithaca. N. Y.) BLOCH.

E. Wedekind, Synthese von Boriden im elektrischen Vakuumofen. Die Darst. gewisser Boride im Lichtbogenofen mit Kohleelektroden stößt häufig auf Schwierigkeiten. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, das die Hauptübelstände vermeidet. Im elektrischen Vakuumlichtbogenofen wird der Bogen erzeugt zwischen Stäben, welche aus einem Gemisch des betreffenden Metalls mit Bor gepreßt und durch Fritten genügend leitend gemacht sind. Diese Methode hat den Vorzug, daß das Bor etwa noch vorhandenes Oxyd reduziert, u. daß man das Borid in geschm. Zustände gewinnt. — *Zirkonborid*, Zr_3B_4 . Zirkon u. amorphes Bor werden im entsprechenden Verhältnis innig gemengt, in 5—10 mm dicke Stangen gepreßt und bei ca. 950° im Hochvakuum gefrittet. Bei 64—72 Volt (Gleichstrom) werden die Stangen an der Berührungsstelle rotglühend, und der Bogen brennt mit 40—80 Amp. beim Auseinanderziehen. Für die analytische Unters. wurde in einer Probe der Oxyd-, bezw. O-Gehalt, in einer anderen das Bor und das nicht an O gebundene Zr ermittelt. Das Zr_3B_4 ist metallisch, silberglänzend, an der Luft beständig; D. 4,98—5,00; Härte 7. Wird in kompaktem Zustande von SS., mit Ausnahme von HF, nicht angegriffen. Auf das Pulver wirkt w., verd. HCl lebhaft, k., verd. oder konz. HNO_3 nur wenig ein. Königswasser löst nur teilweise; am schnellsten erfolgt Aufschließung durch Glühen im Chlorstrom. Gegen Alkalien ist Zr_3B_4 beständig; das fein gepulverte Material wird durch längeres Schmelzen mit Soda völlig aufgeschloßen. — Das Borid Zr_3B_4 von TUCKER, MOODY dürfte aluminiumhaltig sein.

Vanadiumborid, VB (nach Verss. von C. Horst). Die Zerstäubung des Materials im Lichtbogen ist lebhafter als beim Zirkonborid, so daß die Ausbeute zu wünschen übrig läßt. Das VB besitzt rein metallisches Aussehen; Härte etwas über 7; ist gegen Alkalien und SS., mit Ausnahme von HF und HNO_3 , beständig. Wird von schmelzendem KOH, im Gegensatz zum Zirkonborid, unter H-Entw. schnell aufgeschloßen. — *Uranborid*, UB_2 (nach Verss. von O. Jochem). Bei 50 bis 80 Amp. konnten nur die Enden der Stangen zum Schmelzen gebracht werden. Das UB_2 hat ganz ähnliche Eigenschaften wie Vanadinborid. — *Molybdänborid* (JOCHEM) konnte bisher nicht einheitlich gewonnen werden. Das Material tropft im Lichtbogen nicht ab, sondern sintert nur an den Enden der Elektroden zusammen. TUCKER, MOODY beschreiben (Journ. Chem. Soc. London 81. 16) ein Borid Mo_3B_4 , das sie im Lichtbogenofen mit Kohleelektroden erhielten. Eine Wiederholung dieses Vers. gab kein zweifelfreies Resultat, so daß die Existenz eines Borids Mo_3B_4 fraglich zu sein scheint. Auch die Boride MoB_2 , bezw. MoB konnten noch nicht gewonnen werden. — Die Angaben von TUCKER, MOODY über ein *Wolframborid*, WB_2 , kann Vf. im wesentlichen bestätigen. Das Borid läßt sich weder mit Na-Superoxyd, noch mit K-Difluorid aufschließen. Mit einem schm. Gemisch von Soda und Salpeter verläuft die Rk. sehr heftig, meist unter Feuererscheinung. D.²⁰ 10,77 (TUCKER, MOODY: 9,6). Wird schon gegen 100° von Cl angegriffen unter Entw. von rotbraunen Dämpfen von Chloriden des Wolframs. — *Titanborid* scheint sehr schwer schmelzbar zu sein. Man kann den Lichtbogen mit Elektroden aus einem gepreßten Gemenge von Titan u. Bor mit 80 Amp. bei 32 Volt ca. 5 Min. brennen lassen, ohne daß Schm. oder merkliche Zerstäubung eintritt. Erst mit 150 Amp. bei 72 Volt zerstäubt die positive Elektrode stark, indem sich zugleich Kügelchen bilden, die an der Bruchfläche metallglänzend sind.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1198—1207. 12/4. [29/3.] Straßburg. Anorg. Abtlg. d. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Woloskow, *Schmelzversuche von Bisilicaten mit Sulfiden und Halogenverbindungen*. Die Verss. wurden im Hinblick darauf ausgeführt, daß Sulfide einen Bestandteil metallurgischer Schlacken bilden und im Mineralreich mit einem Silicatbestandteil verbunden sind. *System $MnSiO_3 + MnS$* . F. des $MnSiO_3$ 1216°. Legierungen erhalten bis zum Gehalte von 39,83 Mol.-% MnS beim F. 1549°. Das Eutektikum (bei 1130°) entspricht 6,85 Mol.-% MnS . Durch Zusatz von MnS geht die dunkelrote Farbe des Rhodonits in Graugrün, im Eutektikum in Grün, weiter in Grün mit Metallglanz über, der bei wachsendem MnS zunimmt. Die ausgeschiedenen Krystalle von MnS sind im durchfallenden Lichte grün, isotrop. — *System $BaSiO_3 + BaS$* . F. von $BaSiO_3$ 1464°, zweiter Haltepunkt bei 1300°, das Eutektikum (bei 1325°) entspricht 25 Mol.-% BaS . — *System $BaSiO_3 + BaCl_2$* . F. von $BaCl_2$ 968°. Durch Zusatz von $BaSiO_3$ sinken die FF. bis zum Eutektikum (bei 902°), das einem Gehalt von 8 Mol.-% $BaSiO_3$ entspricht. Bei weiterem Zusatz von $BaSiO_3$ steigen die FF. wieder. (Ann. de l'Inst. Polyt. à St. Pétersbourg 15. 421 bis 442; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 35. 15/3. Ref. Doss.) ETZOLD.

Eugène Wourtz, *Über die Dichte des Nitrosylchlorids und die Anwendung des Gesetzes der Grenzdichten auf die leicht kondensierbaren Gase*. (Journ. de Chim. physique 11. 29—52. 28/2. 1913. [10/10. 1912.] Lab. für techn. und theoret. Chemie an d. Univ. Genf. — C. 1912. II. 685. 1333.) MEYER.

W. A. Roth und **H. Wallasch**, *Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit I*. Die Vff. haben in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinum liq. als Hilfssubstanz *Diamant* und mehrere Sorten künstlichen und natürlichen *Graphits* verbrannt. Für 1 g *Diamant* (D.¹⁸ 3,503) wurden 7869 g-cal. gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit *BERTHELOT* u. *PETIT*, wenn man deren Verss. mit dem jetzt angenommenen Wert für ihre Hilfssubstanz, *Naphthalin*, neu berechnet. Den hohen Wert, den die französischen Forscher für den allein von ihnen untersuchten *Hochofengraphit* erhalten haben, konnten die Vff. nie beobachten. Sie fanden für vier verschiedene Arten anderen *Graphits*, die durchweg sehr rein waren, im Mittel 7854 g-cal. pro g in Luft gewogen (während der Korrektur haben die Vff. noch für 3 Arten sehr gut gereinigten *Roheisen-* u. *Hochofengraphits* 7855—7865 g-cal. pro g gefunden, so daß sie *BERTHELOTS* und *PETITS* hohen Wert für definitiv erledigt halten). In der vorliegenden Arbeit wurde also, im Gegensatz zu den französischen Angaben, für *Diamant* eine höhere *Verbrennungswärme* gefunden, als für *Graphit*.

Um ca. 3‰ kleinere Werte, die die Vff. für gewisse, anscheinend ebenfalls reine, natürliche *Graphite* fanden, lassen sich nicht sicher erklären. Mit steigender Reinheit steigt die *Verbrennungswärme* im ganzen an, was seine Ursache wohl im Fortfall von sekundären Fehlern hat. Die *Verbrennungswärme* kam aber in mehreren Fällen nicht über 7830—7835 hinaus. Die frühere Unterscheidung zwischen *Graphit* u. *Graphitit* läßt sich auch nach den *Verbrennungswärmen* nicht mehr aufrecht erhalten, sie kann auch die erwähnten Differenzen nicht erklären. Für feynverteilten *Graphit* und für *Lampenruß* wurde die *Benetzungswärme* bestimmt. Sie ist bei der Verwendung von *Paraffinöl* zwar meßbar, aber für die *Verbrennungswärme* belanglos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 896—911. 12/4. [25/2.] Greifswald. Phys.-chem. Abt. d. chem. Inst.) POSNER.

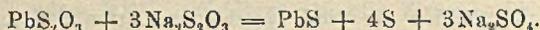
William E. Henderson und **Harry B. Weiser**, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf die Sulfide von Eisen, Zink und Mangan*. Die primäre Rk.

bei der Einw. von schwefliger S. auf die in W. suspendierten Sulfide von Eisen, Zink u. Mangan ist eine doppelte Umsetzung nach: $MS + H_2SO_3 = MSO_3 + H_2S$. Es werden die in W. unl. normalen, bezw. bei weiterem Einleiten von SO_2 die sauren Sulfite gebildet. Wenn aber die Reaktionsbedingungen zur Oxydation des freigemachten Schwefelwasserstoffs durch Schwefeldioxyd führen (Einrühren des Sulfides in überschüssige konz. schweflige Säurelsg.), so entsteht in sekundärer Rk. aus gebildetem Schwefel und schwefliger S. eine entsprechende Menge von *Thiosulfat*, dessen Lsg. kolloidalen Schwefel enthält. Von anderen Thiosalzen werden nicht mehr als Spuren gebildet. — Zur *Darst. von Sulfiten* behandelt man vorteilhaft das Metallsalz mit einer Lsg. von Natriumsulfid, welche mit SO_2 gesättigt ist, und erwärmt langsam. — *Mangansulfid*, $MnSO_3 \cdot 3H_2O$, hat die übliche Mangansalzfärbung; *Zinksulfid*, $ZnSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet große Krystalle; *Ferrosulfid*, $FeSO_3 \cdot 3H_2O$, bildet lichtgrüne, fast weiße, kleine, leicht oxydable Krystalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 239—44. März. [18/1.] Chem. Lab. Ohio State Univ.) BLOCH.

William Hughes Perkins und Albert Theodore King, *Über die Fällung von Bleithiosulfat und dessen Verhalten beim Kochen mit Wasser*. Die früher aufgestellten Gleichungen für die B. von Bleisulfid beim Kochen von Bleithiosulfat mit W. können nicht richtig sein; die Gleichung von FOGH (Ann. Chim. et Phys. [6] 21. 56): $2Pb_2S_2O_3 = PbS + PbS_2O_3$, deswegen nicht, weil FOGH nicht von reinem Bleithiosulfat ausgegangen ist, und die Vff. nicht die B. von Trithionat haben nachweisen können; die auch häufig angeführte Gleichung:



aus dem Grunde nicht, weil nur eine geringe Acidität nachzuweisen ist. Auch wurde bis auf NORTON (Chem. News 89. 254) die B. der bedeutenden Mengen des dem schwarzen Bleisulfid beigemengten Schwefels übersehen. Dieser Umstand, sowie die Beobachtung, daß die Umwandlung sehr leicht in Ggw. eines Überschusses von Natriumthiosulfat stattfindet, hat die Vff. zum Schluß geführt, daß die gewöhnliche Rk., was den Anfangs- und Endzustand betrifft, am besten durch die nachstehende Gleichung ausgedrückt wird:



Diese Umwandlung mag auf die Veränderung eines komplexen Ions in Lsg. zurückzuführen sein, denn weniger klar liegt der Fall, wenn Bleithiosulfat allein vorliegt. Die Hauptrk. verläuft dann wahrscheinlich analog der oben angegebenen: $4Pb_2S_2O_3 = PbS + 4S + 3PbSO_4$. Alle diese Rkk. zeigen eine große Ähnlichkeit mit der gewöhnlich für die Zers. des Natriumthiosulfats aufgestellten. — Ein Teil der Unstimmigkeiten ist darauf zurückzuführen, daß aus ziemlich konz. Lsgg. äquivalenter Mengen von Bleiacetat und Natriumthiosulfat nicht Bleithiosulfat, sondern das *Doppelsalz* $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbS_2O_3$ ausfällt, welches ziemlich beständig u. daher auch in verdünnteren Lsg. nur schwer wegzuwaschen ist. Die Vff. haben daher das Bleithiosulfat stets aus Bleinitrat und Natriumthiosulfat hergestellt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 300—7. Februar. Univ. Leeds.) BLOCH.

Jean Danysz und William Duane, *Über die elektrischen Ladungen der α - und β -Strahlen*. Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 500; C. 1912. II. 1526 und S. 689. — Die Berechnung des Volumens eines Curie Radiumemanation bei 15° führte zu dem Wert 0,594 cmm (die besten Messungen variieren zwischen 0,52 u. 0,66 cmm). Für die Zeit, in der sich eine gegebene Menge Radium zur Hälfte umwandelt, berechnet sich aus dem pro Sekunde von 1 g Ra produzierten He-Volumen u. dem At.-Gew. des Ra (226) der

Wert 1800 Jahre. Bezüglich der bei verschieden langer Beobachtungsdauer gefundenen Werte für die positiven Ladungen der α -Strahlen pro Sekunde u. Curie Emanation muß auf die tabellarischen Zusammenstellungen des Originals verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 295—307. März.) BUGGE.

O. Hauser und W. Steger, *Über die spezifische Wärme des Wismutoxyds*. Zur Messung der spezifischen Wärmen wurde ein Kupfercalorimeter benutzt, ähnlich dem von NERNST, KOREF und LINDEMANN beschriebenen (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 247; C. 1910. I. 1411). Wegen der Einzelheiten des App. muß auf das Original verwiesen werden. Bei Verss., aus den Wismutperoxyden das in ihnen immer enthaltene W. zu entfernen, zeigte es sich, daß selbst bei sehr vorsichtigem Steigern der Temp. mit dem abgehenden W. gleichzeitig die Hauptmenge des Sauerstoffs abgespalten wurde. Ein Superoxyd von 4,5% O und 5,3% H₂O bildete nach 5 Tagen bei einer Temp. von 74° ein Prod. mit 2,5% H₂O und 2,8% O, nach 3 Tagen bei einer Temp. von 104° ein Prod. mit 3,04% H₂O und 0,62% O. Die Messung der spezifischen Wärme schien daher wegen der Unmöglichkeit der Herst. eines trockenen Superoxyds mit genügend hohem Sauerstoffgehalt nicht ausführbar. — *Wismutoxyd* wurde zur Messung seiner spezifischen Wärme durch Behandeln von Wismutnitrat mit h. W. und Eintragen des gebildeten basischen Salzes in sd. Natronlauge hergestellt; es wurde längere Zeit im Trockenschrank bei 250° getrocknet. Als Mittelwerte für die spezifische Wärme von Bi₂O₃ ergeben sich: 20—100°: 0,0568; 20—204°: 0,0598; 20—312°: 0,0604; 20—413°: 0,0616; 20—503°: 0,0623. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 1—6. 14/2. 1913. [25/11. 1912.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

H. Brand, *Der Krystallisationsverlauf im ternären System Cadmiumbromid-Kaliumbromid-Natriumbromid*. Im Anschluß an seine Arbeiten über die Chloride und Jodide (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 33. 627; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 26; C. 1912. I. 709), sowie an die von KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186; C. 1906. I. 526) über Kaliumbromid-Natriumbromid bearbeitet Vf. das Dreistoffsystem der Bromide von Cd, K und Na. — Von dem binären System Cadmiumbromid-Kaliumbromid wird das aus Abkühlungsverss. gewonnene Konzentrationstemperaturdiagramm tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Außer den Komponenten treten zwei neue Krystallarten auf, nämlich die *Doppelsalze* CdBr₂·KBr und CdBr₂·4KBr. CdBr₂·KBr hat F. 354°, schm. ohne Zers., das Eutektikum liegt bei 55 Mol.-% CdBr₂ und der Temp. 345°. Aus dem Schmelzfluß bildet sich das Doppelsalz in Gestalt feiner, rhombischer Nadeln. — CdBr₂·4KBr bildet sich bei 324° durch Umsetzung des primär krystallisierten Kaliumbromids mit der fl. Schmelze. Die Dauer der Umsetzung ist am größten für die Schmelze mit 80 Mol.-% KBr. Die Krystalle sind schwach doppeltbrechend, positiv und wahrscheinlich isomorph mit CdCl₂·4KCl, also ditrigonal-skalenoedrisch. — Das binäre System Cadmiumbromid-Natriumbromid bildet auf dem Konzentrationstemperaturdiagramm eine Kurve, deren Äste sich im eutektischen Punkte bei 47 Mol.-% CdBr₂ und 368° schneiden. Als krystallisierte Phasen treten demnach nur die Komponenten auf. — Das ternäre System Cadmiumbromid-Kaliumbromid-Natriumbromid läßt sich durch ein gleichseitiges Dreieck darstellen mit den Komponenten als Ecken und den zwischen jenen vorhandenen Doppelsalzen als Punkten der Seiten. Durch Errichtung der Temperaturachsen in den Dreiecksecken erhält man das Konzentrationstemperaturdiagramm, durch welches Vf. Schnitte legt und dieselben auf die Dreiecksfläche projiziert. Auf diese Weise gelingt im Raum und auf dem Konzentrationsdreieck die Festlegung des ternären eutektischen Punktes (288°, 34 Mol.-% CdBr₂ + 43 Mol.-%

KBr + 23 Mol.-% NaBr) und der übrigen für die Abgrenzung der Krystallisationsgebiete notwendigen Punkte. — Die Stabilität der Mischkrystalle der Bromide erwies sich größer als die der Chloride. Das ternäre Chloridsystem unterscheidet sich von dem entsprechenden Bromidsystem im wesentlichen dadurch, daß bei ersterem durch $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ ein Teilsystem mehr bedingt wird. Die vollständige Miscbarkeit von Kaliumbromid und Natriumbromid wurde bis zu einer bestimmten Grenze auch im ternären System beobachtet. (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 9—27. 15/3. Berlin.)

ETZOLD.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen bei sehr niedrigen Drucken. I. Die Entfernung von Sauerstoff in einer Wolframlampe.* Um ein Vakuum zu erhalten, das so frei von Wasserdampf ist, daß ein erhitzter Wolframdraht infolge Zers. von Wasserdampf keine bemerkbaren Mengen Wasserstoff erzeugt, ist es nötig, während der Evakuierung die Birne unter Verwendung von P_2O_5 oder fl. Luft als Trockensubstanz ungefähr eine Stunde lang auf 360° zu erhitzen. Auf diese Weise werden aus einer 40 Watt-Lampenbirne noch ca. 300 cmm Wasserdampf, 20 cmm CO_2 und 4 cmm N_2 entwickelt, welche bei Zimmertemp. mit den gewöhnlichen Mitteln nicht mehr freigemacht werden konnten. Ein Wolframdraht, der bei niedrigen Drucken in O_2 erhitzt wird, beginnt bei 800° K zu oxydieren und einen blauen oder braunen Überzug zu bilden. Beim Erhitzen auf ca. 1200° verflüchtigt sich das Oxyd ohne Dissoziation und hinterläßt den Draht rein und glänzend. Bei über 1200° und Drucken unter 0,02 mm wirkt O_2 auf Wolfram proportional dem Druck und proportional der Metalloberfläche. Höhere Temp. des Drahtes beschleunigt die Rk. stark. Das gebildete Oxyd, WO_3 , läßt bei so hoher Temp. keinen Überzug mehr entstehen, sondern verflüchtigt sich sofort nach seiner B. Die Temp. der Birne ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. Das Maximum der Geschwindigkeit der Rk. wird gefunden, indem man berechnet, wie oft die O_2 -Moleküle mit dem Draht in Berührung kommen können. Das Verhältnis zwischen dem so berechneten und dem wirklichen Wert dieses Maximums schwankt von 0,0011 bei 1270° K bis 0,15 bei 2770° K.

Auf Grund der kinetischen Theorie wird dann noch eine Erklärung des Mechanismus der Rk. gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 105—27. Februar 1913. [6/12. 1912.] Schenectady, N. Y. Research Lab., General Electric Company.)

LEIMBACH.

Organische Chemie.

Livio Cambi, *Über die Reaktion des Nitroprussiat mit Aceton.* Die Legalsche Acetonrk. (vgl. auch DENIGES, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 381; C. 97. I. 800; v. BITTÓ, Ztschr. f. anal. Ch. 36. 369; C. 97. I. 225) tritt nur ein, wenn zur Nitroprussidlg. erst das Aceton und dann erst das Alkali zugefügt wird. Das durch Alkali in Nitritferropentacyanid (vgl. K. A. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 312. 1; C. 1900. II. 557) umgewandelte Nitroprussiat reagiert also nicht mehr. Die Lsg. ist intensiv rot und wird beim Ansäuern mit Essigsäure violett. Aus der Lsg. läßt sich Isonitrosoaceton isolieren. Die Rk. läßt sich auf alle Ketone mit der Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ anwenden. Zur Erklärung der Rk. stellt Vf. zwei Hypothesen auf, nach denen das Auftreten der Farbe bedingt sei durch die B. eines komplexen Ions von Ferropentacyanid mit einer Isonitrosoverb. des angewendeten Ketons, bezw. mit der entsprechenden Isonitraminverb. (Einzelheiten vgl. Original).

Durch Fällen mit A. wurden zwei Salze isoliert. Der intensiv roten Lsg. entsprach ein rotes, öliges Salz: dunkelrotes Pulver, sll. in W., zers. sich leicht unter B. von Isonitrosoaceton; mit J und Alkali entsteht *Jodoform*. — Aus der

violetten Lsg. wurde ein rötliches Salz von nicht ganz konstanter Zus. erhalten (Fe : Na = ca. 1 : 3). Zers. sich leicht unter Abspaltung von Isonitrosoacetone; gibt die Jodoformrk.; ll. in W. mit violetter Farbe, die beim Alkalischemachen in Orange-gelb umschlägt. Die Verb. gibt die Rkk. des Ferropentacyanids, enthält aber kein Nitroprussiat mehr. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 376—81. 16/3. Mailand. Lab. di Elettrochimica del R. Istit. Tecnico Superiore.) CZENSNY.

Henry Stephen und Charles Weizmann, α, δ -Derivate der Adipin- und β -Methyladipinsäure und die Darstellung von Mucon- und β -Methylmuconsäure. Adipinsäurechlorid, aus 100 g Adipinsäure und 190 g SOCl_2 bei 1-stdg. Erhitzen, liefert mit 240 g Brom bei langsamem Eintropfen während 48-stdg. Erhitzens auf dem Dampfbade α, δ -Dibromadipinsäurechlorid, das mit Methylalkohol α, δ -Dibromadipinsäuremethylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Nadeln aus A., F. 75°, Kp.₁₀ 182°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., gibt. — α, δ -Dibromadipinsäureäthylester, analog dargestellt, Nadeln aus A., F. 65°, Kp.₁₀ 195°. — α, δ -Dibrom- β -methyladipinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus dem Chlorid, analog dem Dibromadipinsäurechlorid dargestellt, und wasserfreier Ameisensäure, rhombische Prismen aus Ameisensäure, F. 138°, l. in organ. Fl., wl. in h. W. — Methylester, aus dem Säurechlorid u. Methylalkohol, farblose Fl., Kp.₁₂ 167—168°. — Äthylester, farblose Fl., Kp.₁₀ 180°. — α, δ -Diacetoxyadipinsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 36 g α, δ -Dibromadipinsäureäthylester u. 40 g Kaliumacetat in viel Eg. bei 160° (Ölbad) in 8 Stdn., Nadeln aus A., F. 73°, Kp.₁₀ 195°. — α, δ -Diacetoxy- β -methyladipinsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, analog dargestellt, Nadeln aus A., F. 66°, Kp.₁₀ 182°. Neben diesen festen Formen treten bei den Diacetoxy- u. Dibromderivaten auch fl. Modifikationen auf.

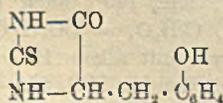
α, δ -Diphthaliminoadipinsäureäthylester, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2 = \{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{N} \langle (\text{CO})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_4] \cdot \text{CH}_2\}_2$, aus 50 g α, δ -Dibromadipinsäureäthylester u. 70 g Phthalimidkalium in Xylol bei 135—140° (Ölbad) in 24 Stunden, farblose Nadeln aus A., F. 115°, Kp.₁₀ 200—210°, sl. in CS_2 ; liefert bei der Hydrolyse mit HBr in Eg. oder mit der berechneten Menge alkoh. KOH α, δ -Diphthaliminoadipinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 = \{\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}[\text{N} \langle (\text{CO})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_4] \cdot \text{CH}_2\}_2$, gelbliches Krystallpulver aus Eg., schm. nicht bis 270°, unl. in W., wl. in A. — α, δ -Diphthaliminoadipinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_2 = [\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2]_2$, aus 24 g α, δ -Diphthaliminoadipinsäureäthylester und 20 g KOH in 20 g W. beim Erhitzen bis zur völligen Lsg. und Ansäuern mit der berechneten Menge HCl bei 0°, Krystallpulver mit 2 H_2O aus W., F. 119° (CO_2 -Entw.), nach dem Trocknen bei 100° unl. in W. — α, δ -Diaminoadipinsäure, $[\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2]_2$, aus dem Phthalaminoderivat bei Einw. von konz. HCl; $\text{Cu} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, blaue Tafeln; nach dem Trocknen unl. in Wasser (SÖRENSEN, ANDERSEN, Zitschr. f. physiol. Ch. 56. 266; C. 1908. II. 681). — Muconsäuremethylester, aus α, δ -Dibromadipinsäuremethylester beim Erhitzen mit etwas überschüssigem 33% ig. alkoh. Trimethylamin auf 100—105° in 38 Stunden (schlechte Ausbeute), farblose Krystalle aus A., F. 158°, Kp.₁₂ 185°; bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH entsteht Muconsäure, Krystallpulver aus W., F. 298° (Zers.). — Muconsäureäthylester, analog dem Methylester dargestellt, Kp.₁₂ 200°. Mit Triäthylamin in Bzl. erhält man keine bessere Ausbeute. — β -Methylmuconsäureäthylester, analog aus α, δ -Dibrom- β -methyladipinsäureäthylester, farblose Fl., Kp.₁₀ 175°. — β -Methylmuconsäuremethylester, farblose Fl., Kp.₉ 145°; auch hier sind die Ausbeuten sehr gering. — β -Methylmuconsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus ihren Estern bei der Hydrolyse mit alkoh. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Krystallpulver aus W., F. 235° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 269—76. Februar. Manchester. Victoria Univ.) FRANZ.

Jocelyn Field Thorpe und Arthur Samuel Wood, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil VII. *Die normale und labile Form der α,γ -Dimethylglutaconsäure und ihre Reduktion zu cis- α,γ -Dimethylglutarsäure*. (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1739; C. 1912. II. 1904.) Wenn es richtig ist, daß die normalen und labilen Glutaconsäuren cis-Formen sind, die trans-labile Form existiert nur unter besonderen konstitutionellen Bedingungen, so müssen beide bei der Reduktion dieselbe entsprechende cis-Glutarsäure liefern. Tatsächlich wurde aus der normalen und der labilen α,γ -Dimethylglutaconsäure bei der Reduktion mit Na-Amalgam und W. cis- α,γ -Dimethylglutarsäure, F. 128°, erhalten, nachdem zuvor festgestellt war, daß die beiden zu reduzierenden SS. durch Alkali keine Umlagerung erleiden. Die normale S. ist schwerer zu reduzieren als die labile. — *Labile α,γ -Dimethylglutaconsäure*, $C_7H_{10}O_4 = CO_2H \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, aus 5 g α,γ -Dimethylglutaconsäureoxyanhydrid beim Lösen in 20 ccm 50%ig. wss. KOH bei 30° u. vorsichtigem Ansäuern, mkr. Nadeln aus W., F. 118°; bei Einw. von Acetylchlorid entsteht das Oxyanhydrid. (Journ. Chem. Soc. London 103. 276—81. Februar. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

U. Pratolongo, *Über Citrophosphatlösungen. III. Das System Citronensäure, Phosphorsäure, Natriumhydrat und Wasser*. (Vgl. S. 1338.) Die Unters. des heterogenen Gleichgewichts in diesem System ergibt nur die drei festen Phasen Citronensäure, Mononatriumcitrat und Dinatriumphosphat. Es zeigen sich keine Andeutungen für die Existenz von komplexen Ionen oder isomorphen Gemischen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 387—91. 16/3. Agrikulturchem. Lab. d. Scuola Superiore di Agricoltura. Mailand.) BYK.

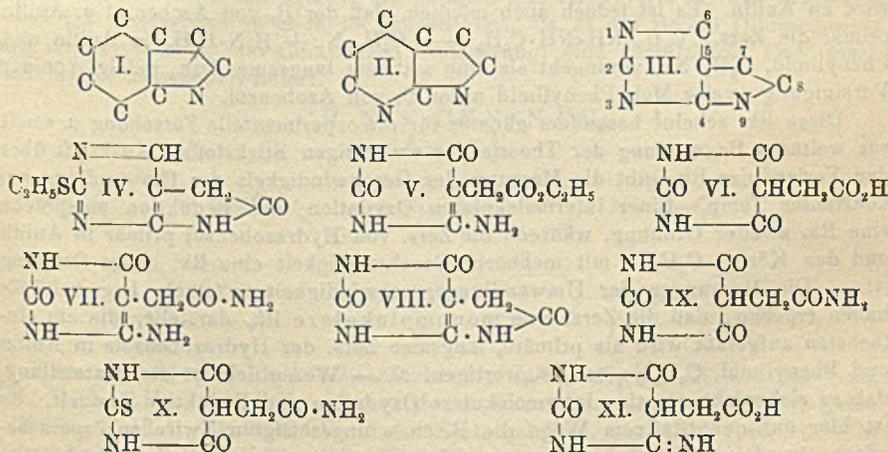
M. A. Rosanoff und H. M. Potter, *Eine erneute Untersuchung der Geschwindigkeit der Zuckerhydrolyse*. Zweite Mitteilung. *Die Rolle des Wassers*. In einer früheren Abhandlung (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1911; C. 1912. I. 1102) ist gezeigt worden, daß die Zuckerhydrolyse in Rücksicht auf den Zucker selbst streng monomolekular verläuft. Hier ist der Vers. gemacht, zu zeigen, daß W. bei der Rk. eine doppelte Rolle spielt. Einmal nimmt es an der Rk. teil und trägt nach dem Massenwirkungsgesetz zu ihrer Geschwindigkeit bei. Dann aber wirkt es durch seine dissoziierende Kraft als negativer Katalysator. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 248—58. März. [13/1.] Worcester, Mass. Chem. Labb. of CLARK Univ.) LEIMBACH.

Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet, *Über Hydantoin*. *Über die Einwirkung von Ammonium- und Kaliumrhodanat auf α -Aminosäuren*. (21. Mitteilung; vgl. S. 849.) Eine Wiederholung früherer Verss. ergibt, daß beide Salze, das Ammonium- u. das Kaliumrhodanat, sich mit Aminosäuren verbinden unter B. der gleichen Thiohydantoin, daß aber in allen geprüften Fällen das Ammoniumrhodanat die bessere Ausbeute ergibt. Im experimentellen Teil wird das Verhalten der beiden Rhodanate gegen Phenylalanin, Asparagin, Tyrosin, Hippursäure, Alanin u. Pyrrolidincarbonsäure besprochen. Im allgemeinen wurden 2 g der Aminosäure u. 1,5—2,0 g des Rhodanats in einem Gemisch von 9 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eg. suspendiert und die Gemische 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. — Aus Asparagin wurde so dargestellt 2-Thio-3-acetylhydantoin-4-acetamid; F. 223 bis 224°; aus Phenylalanin 2-Thio-3-acetyl-4-benzylhydantoin, Prismen oder hexagonale Platten (aus h. A.); F. 170° (nicht 257°, wie früher angegeben); wl. in W.; wird durch HCl quantitativ in das Thiohydantoin des Phenylalanins übergeführt. — Aus Tyrosin bildet sich 2-Thio-4-(p-oxybenzyl-)hydantoin, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ (Formel nebenstehend); nahezu farblose Nadeln (aus h. W.); F. 211°; ll. in 95%ig. A.; geht bei der Ent-



schwefelung mit Monochloressigsäure in das Hydantoin des Tyrosins über. — Aus Hippursäure wird mit Ammoniumrhodanat dargestellt das *2-Thio-3-benzoylhydantoin*; hellgelbe Krystalle; geht beim Kochen mit HCl leicht über in *2-Thiohydantoin* (Darstellungsweise desselben). — Aus Alanin wurde dargestellt das *2-Thio-3-acetyl-4-methylhydantoin*; F. 166°. — Das mit Ammoniumthiocyanat dargestellte *Thiohydantoin aus Pyrrolidoncarbonsäure* bildet prismatische Krystalle (aus W. oder A.) vom F. 206°. (Amer. Chem. Journ. 49. 197—204. März. [13/1.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Edward F. Kohmann, *Untersuchungen über Pyrimidine. Barbituryl- und 2-Thiobarbituryl-5-essigsäure*. (59. Mitteilung.) Anscheinend sind Substanzen noch nicht bekannt, welche kondensierte Pyrimidin- und Pyrrolkerne enthalten, entsprechend den Indolen I. u. den Pyridolen II. Es wird über Verss. berichtet, Abkömmlinge dieser neuen Verbindungsklassen zu erhalten. Da in solchen Verb. Pyrimidin- und Pyrrolkern kondensiert sind, werden sie *Pyrimazole* genannt. Und da weiter drei strukturisomere Formen theoretisch möglich sind, je nach der Stellung des Pyrrolstickstoffs in den kondensierten Kernen, so werden sie als 1,3,9-, 1,3,7- und 1,3,8-Pyrimazole (vgl. III.) unterschieden. Die Numerierung in den Ringen geschieht wie in der Purinreihe, mit Angabe der Stellung der Stickstoffatome. Ein Vertreter der 1,3,9-Reihe wurde schon früher beschrieben (vgl. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 758; C. 1911. II. 474); es ist das *2-Äthylmercapto-5,6-(α-pyrrolidon)pyrimidin*; nach der neu vorgeschlagenen Nomenklatur wäre es als *2-Äthylmercapto-8-oxy-1,3,9-pyrimazol* zu bezeichnen (vgl. IV.). Es wurde nun das Verhalten von α-Cyanäthan-α,β-dicarbonsäurediäthylester gegenüber Harnstoff studiert. Ein kleiner Teil dieser Agenzien kondensiert sich normal zu der erwarteten Pyrimidinverb. (V.). Diese Verb. wurde nicht isoliert, aber ihre B. wurde festgestellt durch die Tatsache, daß bei der Digestion mit HCl Ammoniak und Barbituryl-5-essigsäure (VI.) gebildet werden. Ein Teil des Esters V. wird durch Ammoniak in das Amid VII. übergeführt, und dieses erleidet innere Kondensation,

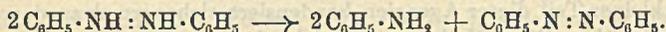


welche zu dem erwarteten 2,6,8-Trioxy-1,3,9-pyrimazol (VIII.) führt. *Äthan-α,α,β-tricarbonsäuretriäthylester* kondensiert sich mit *Harnstoff* und *Thioharnstoff* in Ggw. von Na-Äthylat nicht zu den betreffenden Estern, sondern infolge einer Zers. der Harnstoffe unter Freiwerden von Ammoniak sogleich zu den betreffenden Amidinen (IX. u. X.) Verss., diese beiden Amide zu Pyrimazolen zu kondensieren, mißblangen; bei der Hydrolyse bildeten sich nur die entsprechenden freien SS.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Barbituryl-5-acetamid*, $C_8H_7O_4N_3$ (IX.); Nadeln (aus h. W.); F. 258—261° unter Zers. — $Na \cdot C_8H_6O_4N_3 \cdot 4H_2O$; in Rosetten angeordnete Prismen (aus h. W.); unl. in A.; geht mit HCl über in *Barbituryl-5-essigsäure*, $C_8H_6O_5N_3$; Platten; verkohlen bei 230° u. zers. sich dann bei 250° unter Aufschäumen. — *Thiobarbituryl-5-acetamid*, $C_8H_7O_5N_3S \cdot H_2O$ (vgl. X.); Nadeln (aus h. W.); verkohlt bei 252° und zers. sich dann unter Aufschäumen bei 272°. — $Na \cdot C_8H_6O_8N_3S$; Prismen. — *Thiobarbituryl-5-essigsäure*, $C_8H_6O_4N_3S$; Nadeln mit $2H_2O$; zers. sich unter Aufschäumen beim Erhitzen über 230°. — *2,6,8-Trioxo-1,3,9-pyrimazol*, $C_8H_5O_3N_3$ (VIII. oder dessen Desmotropes); aus *Cyanbernsteinsäureester* (α -Cyanäthan- α,β -dicarbonsäurediäthylester) mit Harnstoff und Natriumäthylat nach 16 Stdn. auf dem Wasserbad; bräunliches Pulver; wird bei 295° dunkel, schm. jedoch nicht unterhalb 320°; l. in k., verd. NaOH, unl. in W. Daneben entstand bisweilen *4-Iminobarbituryl-5-essigsäure*, $C_8H_7O_4N_3$ (XI.); braunes Pulver; l. in h. W.; schm. nicht unter 338°. (Amer. Chem. Journ. 49. 184—97. März. [13/1.] Sheffield Lab. Yale Univ. New Haven. Conn.)

BLOCH.

Julius Stieglitz und Geo. O. Curme jr., *Die Umwandlung von Hydrazobenzol in Azobenzol und Anilin — eine Reaktion erster Ordnung*. Obwohl die Benzidinumlagerung von Hydrazobenzol nicht auf der B. eines einwertigen Stickstoffrestes beruht (wie es früher vermutet wurde), haben Vf. jetzt das tatsächliche Auftreten dieser Spaltung des Hydrazobenzols in Anilin und den Rest C_6H_5N : nachweisen können. Eine solche Spaltung erfolgt nämlich, wenn Hydrazobenzol auf höhere Temp. erhitzt wird; dabei entsteht Anilin und Azobenzol:



Bei dieser Rk. werden 2 Mol. Hydrazobenzol verbraucht, und man nimmt gewöhnlich an, daß ein Fall intermolekularer Oxydation und Reduktion vorliegt, indem das eine Mol. Hydrazobenzol das zweite zu Azobenzol oxydiert u. selbst reduziert wird zu Anilin. Es ist jedoch auch möglich, daß der B. von Azobenzol u. Anilin primär die Zers.: $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : + H_2N \cdot C_6H_5$ in Anilin und Phenylimid, $C_6H_5 \cdot N$:, vorangeht als eine meßbare langsame Zers., gefolgt von der Vereinigung zweier Mol. Phenylimid unter B. von Azobenzol.

Diese Rk. scheint besonders günstig für die experimentelle Forschung u. somit zur weiteren Begründung der Theorie des einwertigen Stickstoffs. Auskunft über den Verlauf der Rk. gibt die Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung bei konstanter Temp. Einer intermolekularen Oxydation und Reduktion entspräche eine Rk. zweiter Ordnung, während die Zers. von Hydrazobenzol primär in Anilin und den Körper C_6H_5N : mit meßbarer Geschwindigkeit eine Rk. erster Ordnung ist. — Die Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit in alkoh. Lsg. bei 140° haben ergeben, daß die Zers. eine monomolekulare Rk. darstellt, die am einfachsten aufgefaßt wird als primäre, langsame Zers. des Hydrazobenzols in Anilin und Phenylimid, C_6H_5N :, mit einwertigem N. — Wesentlich ist die Feststellung, daß es sich nicht um eine intermolekulare Oxydation und Reduktion handelt. Es ist hier auf quantitativem Wege die B. eines ungesättigten Zwischenkörpers bewiesen worden. Am einfachsten und klarsten stellt sich eine solche monomolekulare Zers. dar als eine direkte Zers. in Anilin und das einwertige N-Derivat $C_6H_5 \cdot N$:. — Die Geschwindigkeitsmessungen wurden ausgeführt durch Best. des jeweils unzers. gebliebenen Hydrazobenzols, also durch direkte Messung der Zers.-Geschwindigkeit von Hydrazobenzol. Zu gleichen Resultaten führten die Messungen der Bildungsgeschwindigkeit von Anilin und Azobenzol.

Das benutzte *Hydrazobenzol* wurde gewonnen durch Reduktion von Nitrobenzol

Goldgelbe, glänzende Krystalle aus sd. Bzl., F. 230°, zers. sich bei 240° (Gasentw.). — *Dibromid*, $C_{24}H_{16}O_8N_6Br_2$, gelbes, mkr. Pulver. Zers.-Punkt ca. 265°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 356—60. 16/3. Florenz. Kgl. Hochschule.)

CZENSNY.

James Charles Philip, *Über die Löslichkeit der Sulfanilsäure und ihrer Hydrate*.

Es wurde die Löslichkeit der Sulfanilsäure bei Temp. zwischen 0 und 55° untersucht. Es sind enthalten g wasserfreie S. in 100 g Lsg. bei 0° 0,444, 7,2° 0,622, 13,3° 0,841, 18,9° 1,093 feste Phase Dihydrat, 1,137 feste Phase Monohydrat, 25,1° 1,384, 44,0° 2,44 feste Phase Monohydrat, 2,36 feste Phase wasserfreie S., 54,5° 2,85. Die stabile feste Verb. in Berührung mit der gesättigten Lsg. ist das Dihydrat zwischen 0 und 21°, das Monohydrat zwischen 21 u. 40° und die wasserfreie Säure über 40°. Merkwürdig ist, daß unter Bedingungen, unter denen das Monohydrat unverändert bleibt, das Dihydrat das gesamte W. verliert und wasserfreie S. zurückläßt. Das ist wahrscheinlich zurückzuführen auf eine „suspendierte“ Umwandlung im Fall des Monohydrats. Und es ist anzunehmen, daß, wenn das Dihydrat entwässert wird, direkt die wasserfreie S. entsteht, ohne daß als Zwischenstufe das Monohydrat passiert wird. Bei 20° bleibt das Dihydrat konstant an Gewicht in einer Atmosphäre von Wasserdampf von mehr als 16,5 mm Hg, während die entsprechende Grenze für das Monohydrat etwa 12 mm ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 284—90. Februar. Imp. Coll. Science Technol. London SW.) BLOCH.

George King und Hamilton Mc Combie, *Die Chlorierung der Jodphenole*. Teil II. *Die Chlorierung von o-Haloidderivaten des p-Jodphenols*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 968; C. 1912. II. 913.) *2,4,6-Trijodphenol*, aus 38,1 g Jod in 600 cem 8%ig. KJ, 3,1 g Phenol in 20 cem W. und 5,6 g KOH in 150 cem W., Krystalle aus A. + W., F. 155—156°, wird in 0,7%ig. Lsg. in CCl_4 bei 0° durch Cl in ein Joddichlorid, F. 55—60° (Zers.), verwandelt, das zu einem großen Teil wieder in Cl und Trijodphenol zerfällt; bei 50° wird in einer 20%ig. CCl_4 -Lsg. viel Jod durch Cl freigemacht; in Chlf. oder Ä. entsteht überhaupt kein Joddichlorid, wohl aber in PAe.; in Eg. werden bei 15° ein rotes Öl, Tetrachlorcyclohexadien als Hauptprod., eine farblose Substanz, F. 110°, mit 66% Cl und Chloranil erzeugt; letzteres entsteht quantitativ in einer sd., konz. Lsg. in Eg. — *2,4,6-Trijodphenylacetat*, $C_8H_5O_2J_3$, aus Trijodphenol u. Acetanhydrid in Ggw. eines Tropfens H_2SO_4 , Nadeln aus Bzl., F. 153°, liefert mit Cl in CCl_4 das *Joddichlorid*, $C_8H_5O_2Cl_2J_3$, F. 144 bis 147° (Zers.), zerfällt im Sonnenlicht in die Komponenten. — *2,4,6-Trijodphenylbenzoat*, aus Trijodphenol u. Benzoylchlorid in Pyridin, Tafeln als Aceton, F. 137°, liefert mit Cl in CCl_4 das *Dichlorid*, $C_{12}H_7O_2Cl_2J_3$, F. 132—134° (Zers.), sehr beständig, Alkali spaltet Cl ab.

2,6-Dibrom-4-jodphenol, $C_6H_3OBr_2J$, aus diazotiertem 2,6-Dibrom-4-aminophenol, Nadeln aus Methylalkohol + W., F. 105°, wird in CCl_4 durch Cl in das *Dichlorid*, $C_6H_3OCl_2Br_2J$, übergeführt, gelbe Nadeln, F. 63°, zers. sich unter Cl-Verlust. — *2,6-Dibrom-4-jodphenylacetat*, $C_8H_5O_2Br_2J$, aus dem Phenol u. Acetanhydrid in Ggw. von etwas H_2SO_4 , farblose Nadeln aus Methylalkohol + W., F. 87°, liefert bei 2-tägigem Einleiten von Cl in konz. CCl_4 -Lsg. das *Dichlorid*, $C_8H_5O_2Cl_2Br_2J$, gelbe Nadeln, F. 116—117° (Zers.), beständig. — *2,6-Dibrom-4-jodphenylbenzoat*, $C_{12}H_7O_2Br_2J$, mittels Pyridin dargestellt, farblose Nadeln aus Methylalkohol + W., F. 97°; *Dichlorid*, $C_{12}H_7O_2Cl_2Br_2J$, gelbes Pulver, F. 123—125° (Zers.). — *2,4-Dijodphenylacetatdichlorid*, $C_8H_5O_2Cl_2J_2$, aus 2,4-Dijodphenylacetat in CCl_4 beim Einleiten von Cl, F. 127—130° (Zers.), zers. sich unter HCl-Entw. — *2,4-Dijodphenylbenzoat*, aus 1,5 g Dijodphenol in 4 cem Pyridin und 1 g Benzoylchlorid, Nadeln aus Methylalkohol, F. 98°, liefert das beständige *Dichlorid*, $C_{12}H_7O_2Cl_2J_2$, gelbliches Pulver, F. 134—135° (Zers.).

Bei langsamem Einleiten von Cl in eine Lsg. von 10 g 2,4-Dijodphenol in

300 cem CCl_4 bei 0° entsteht ein orangegelbes *Joddichlorid*, F. $59-61^\circ$ (Zers.), das sich schnell unter HCl -Entw. und Abscheidung von etwas Jod in *6-Chlor-2,4-dijodphenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClJ}_2$, farblose Nadeln aus PAe., F. 99° , verwandelt, dessen Konstitution aus der B. von *6-Chlor-2,4-dinitrophenol*, F. 112° , beim Erhitzen mit konz. HNO_3 u. H_2SO_4 folgt, und das ein *Joddichlorid*, gelbliche Tafeln, F. 50° (Zers.), zers. sich unter HCl -Entw., liefert. — *6-Chlor-2,4-dijodphenylacetat*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{ClJ}_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol + W., F. $74-75^\circ$, liefert das *Dichlorid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$, gelbliche Nadeln, F. 110° (Zers.), zers. sich unter HCl -Entw., gibt an Alkalien Cl ab. — *6-Chlor-2,4-dijodphenylbenzoat*, amorph, F. ca. 92° , bildet das *Dichlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$, gelbes Pulver, F. $117-119^\circ$ (Zers.). — *2-Brom-4-jodphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBrJ}$, aus diazotiertem 2-Brom-4-aminophenol, farblose Nadeln aus PAe., F. 51° , sl. in organischen Fll., wl. in W., liefert beim Chlorieren in CCl_4 ein *Joddichlorid*, gelbe Nadeln, F. $69-70^\circ$, das sich bald zu *6-Chlor-2-brom-4-jodphenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClBrJ}$, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. $81-82^\circ$, zers., das selbst ein *Dichlorid*, gelbe Nadeln, F. $66-67^\circ$ (Zers.) liefert, das unter HCl -Entw. zerfällt. — *2-Brom-4-jodphenylacetat*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{BrJ}$, Tafeln aus PAe., F. 52° , sl. in A., liefert das *Dichlorid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{BrJ}$, goldgelb, F. 113° (Zers.). — *p-Jodphenoldichlorid*, F. $63-64^\circ$. — *2-Chlor-4-jodphenoldichlorid*, F. $62-64^\circ$. — *2,6-Dichlor-4-jodphenoldiechlorid*, F. 58 bis 60° . — Die Beständigkeit der Joddichloride hängt sehr von der Reinheit und Trockenheit der Materialien ab; in geschlossenen Gefäßen zers. sie sich viel leichter als an der Luft; das Licht hat keinen Einfluß. (Journ. Chem. Soc. London 103. 220–32. Februar. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Georg Lockemann und Franz Lucins, *Zur Kenntnis des Salicylidenphenylhydrazins*. Entgegen den Beobachtungen von H. BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2288) war es den Vff. nicht möglich, durch den F. sich unterscheidende isomere Modifikationen des *Salicylidenphenylhydrazins* darzustellen. Es wurden allerdings isomere Formen beobachtet, und zwar drei (α -, β - u. γ -), die sich aber kaum durch den F., sondern nur durch Krystallform, Farbe und Löslichkeit voneinander unterscheiden. Ihre Entstehung hängt lediglich von den Krystallisations- und Belichtungsbedingungen ab; es handelt sich also nicht um chemische, sondern um physikalische Isomerie. — Bei Wiederholung seiner alten Verss. hat BILTZ gleichfalls nur einen F. ($142-143^\circ$) feststellen können; wahrscheinlich enthielt das 1894 benutzte Präparat von Salicylaldehyd Verunreinigungen. — Über die Farbe des Hydrazons finden sich in der Literatur widersprechende Angaben, die nun nach den genauen Unterss. der Vff. korrigiert werden können. — α -Hydrazon. Aus der Lsg. in 70% ig. A. scheidet sich das Hydrazon in prismen-, bezw. rechteckig-tafelförmigen Krystallen ab, die im zerstreuten Tageslicht allmählich, im direkten Sonnenlicht schnell gelb bis bräunlich werden. Um die rein grüne Farbe zu erhalten, muß man die Krystallisation ganz im Dunkeln vor sich gehen lassen; im Tageslicht entstehen mißfarbige Prodd. Beim Aufbewahren der belichteten Proben im Dunkeln erscheint allmählich die grüne Farbe wieder.

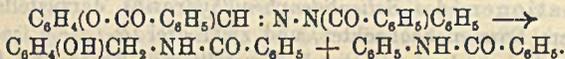
Aus Bzl. gewinnt man durch PAe. ähnliche Prodd. Macht man die alkoh. Lsgg. durch Essigsäure schwach sauer, bezw. durch NH_3 schwach alkal., so scheiden sich im Dunkeln wie im Hellen aus den sauren Lsgg. grüne, aus den alkal. gelbe Krystalle aus. Die grünen wurden im Sonnenlicht wieder gelb bis braun. Der F. des α -Hydrazons liegt bei $142-143^\circ$; Löslichkeit: in 95% ig. A. 1:120, in Ä. 1:90, in Chlf. 1:50, in Bzl. 1:100. — β -Hydrazon. Wird die alkoh. Lsg. mit viel k. W. versetzt, oder wird eine wss.-alkoh. Lsg. ($50-60\%$) schnell abgekühlt, so scheiden sich weiße Krystalldrusen aus, die aus farblosen Nadelchen bestehen (nur im Dunkeln); wird im Licht grünlichgelb, welche Farbe im Dunkeln nicht ganz wieder verschwindet. Beginnt bei $135-140^\circ$ zu erweichen

und zusammenzusintern; F. 142—143°; Löslichkeit: in A. 1 : 60, in Ä. 1 : 50, in Chlf. 1 : 40, in Bzl. 1 : 60 (ist also bedeutend leichter l. als das α -Hydrazon). — γ -Hydrazon. In PAe. ist das Hydrazon auch in der Wärme zwl.; beim Abkühlen der Lsg. scheiden sich fast farblose Nüdelchen aus. Im Dunkeln erhält man Krystalle mit einem grünlichen Farbenton, im Licht solche mit einem gelblichen. Die grünlichen Krystalle werden unter Einw. des Lichtes gelblich, dann orange bis rötlich; im Dunkeln stellt sich allmählich die grünliche Farbe wieder her, wenn die Lichtwrkg. nicht zu intensiv war. Beginnt bei ca. 140° etwas zusammenzusintern; F. 142—143°. Löslichkeit wie beim β -Hydrazon. — Für die Gewinnung der drei Modifikationen ist es gleichgültig, von welcher man ausgeht.

Durch Behandeln des Salicylidenphenylhydrazins in Pyridin mit der doppelmolaren Menge Benzoylchlorid in Ä. erhält man *O,N-Dibenzoylsalicylidenphenylhydrazin*, $C_{27}H_{20}O_2N_2$; farblose Krystalle aus 80%ig. Essigsäure u. aus Toluol-Lg. (5 : 1); F. 170—171°; Ausbeute 79% der Theorie. — Nach SCHOTTEN-BAUMANN gewinnt man bei Anwendung der einfach molaren Menge Benzoylchlorid teils unverändertes Hydrazon, teils ein Rk.-Prod. mit geringen Mengen des Dibenzoylderivats; in Ggw. von überschüssigem Benzoylchlorid bilden sich größere Mengen des Dibenzoylprod. — Reduziert man das Dibenzoyl[salicylidenphenylhydrazin] mit sd. Eg. und Zinkstaub, so ergibt sich ein Gemisch, das durch Behandeln mit KOH getrennt werden kann. Der in KOH unl. Teil ist Benzanilid (F. 162—163°), der lösliche [*o*-Oxybenzyl]-benzamid; Krystallnadeln aus Bzl. durch Lg.; F. 140—141°. Letzteres ist entstanden durch Umlagerung des Benzoylrestes von der Hydroxyl- nach der Aminogruppe:



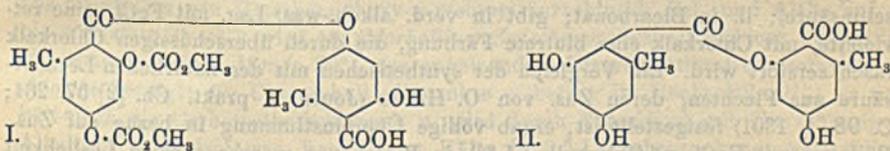
Demnach ist die Rk. folgendermaßen verlaufen:



Durch Benzoylierung des [*o*-Oxybenzyl]-benzamids nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht [*o*-Benzoyloxybenzyl]-benzamid, $C_{31}H_{17}O_2N$; farblose Nadeln; F. 141—142°; ll. in Methyl-, Äthylalkohol und Bzl.; wl. in Ä., PAe., Lg. Acetylierung gelang nicht. — Das Dibenzoyl-[salicylidenphenylhydrazin] wird schon durch kurzes Erwärmen mit alkoh. KOH völlig verseift unter Rückbildung des ursprünglichen Hydrazons. Läßt man 4%ig., alkoh. KOH bei Zimmertemp. einwirken, so ist nach $\frac{1}{2}$ Stde. eine Benzoylgruppe abgespalten, u. zwar die am Hydroxyl haftende. Mit der gleichen Sicherheit kann man die *partielle Verseifung* in der Hitze durchführen durch Anwendung von *alkoh. NH₃*; dieses Mittel bewährte sich auch in anderen Fällen. Durch 2-stdg. Kochen des Dibenzoylderivats mit alkoh. NH_3 erhält man *N-Benzoyl-[o-oxybenzyliden]-phenylhydrazin*, $C_{20}H_{10}O_2N_2$; farblose Nadeln aus 70%ig. A., dann aus Bzl.-Lg.; F. 169—170°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., schwerer in PAe., Lg. Gibt mit $FeCl_3$ dunkelblaugrüne Färbung. Bei der Reduktion mit Eg. u. Zinkstaub entsteht *o*-Oxybenzylamin (F. 128—129°) u. Benzanilid (F. 161 bis 162°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1013—21. 12/4. [26/3.] Berlin. Chem. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh.) JOST.

Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. VIII. Derivate der Orsellinsäure und α -Resorcylsäure.* Nach Darst. des *Dicarbomethoxyorsellinsäurechlorids* wurde es möglich, *Depside der Orsellinsäure* zu gewinnen. Durch Kuppelung des Chlorids mit *p*-Oxybenzoesäure und nachträgliche Verseifung wurde ein durch die Synthese eindeutig in seiner Struktur bestimmtes Didepsid erhalten, das

Orsellinoyl-p-oxybenzoessäure genannt wurde. Bei Kupplung des Chlorids mit der *Orsellinsäure* selbst, bei der 2 esterartige Prodd. entstehen können, je nachdem das para- oder das ortho-ständige Hydroxyl der Orsellinsäure reagiert, wurde nur ein Körper in reinem Zustande in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie isoliert. Er wird als die *Paraesterverbindung* (I.) angesehen, da er, ähnlich der Orsellinsäure selbst, in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 starke Rotviolett färbung gibt. Da bei der Orsellinsäure durch Methylierung des ortho-Hydroxyls die Färbung verschwindet, ist für die Veresterung dieses Hydroxyls bei der Kupplung mit Dicarbomethoxyorsellinsäure die gleiche aufhebende Wrkg. anzunehmen. Durch gemäßigte Verseifung entsteht aus der Dicarbomethoxyverb. das entsprechende Didepsid, eine *Diorsellinsäure*, die sich als identisch mit der natürlichen *Lecanorsäure* erwiesen hat. Damit ist die totale Synthese der letzteren verwirklicht. Durch das Resultat ist die Gruppe der ziemlich zahlreichen, aus verschiedenen Flechten isolierten Didepside der Synthese zugänglich gemacht. Aus Formel I. der Dicarbomethoxyverb. folgt für die Lecanorsäure selbst die Struktur einer *p-Diorsellinsäure*. Es ist wahrscheinlich, daß durch Abänderung der synthetischen Bedingungen die mit der Lecanorsäure isomere o-Diorsellinsäure von der Formel II. dargestellt werden kann; es ist anzunehmen, daß letztere sich als identisch mit der in verschiedenen Flechten vorkommenden *Gyrophorsäure* erweist, die nach O. HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 58. 475; C. 99. I. 433) als Diorsellinsäure aufzufassen ist. Weitere Verss. beziehen sich auf die α -Resorcylsäure (3,5-Dioxybenzol-1-carbonsäure). Die Kupplung des Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorids mit *p-Oxybenzoessäure* geht leicht von statten; bei der Umwandlung der Dicarbomethoxyverb. in das freie Didepsid zeigten sich größere Schwierigkeiten. Durch Behandlung des Chlorids mit Benzol u. Aluminiumchlorid und nachträgliche Verseifung des Kondensationsprod. wurde 3,5-Dioxybenzophenon erhalten.



Experimenteller Teil. *Dicarbomethoxyorsellinsäurechlorid*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, durch Schütteln von Dicarbomethoxyorsellinsäure, suspendiert in trockenem Chlf. , mit PCl_5 unter mäßiger Kühlung; durch Lösen in CCl_4 und Versetzen mit PAe. zur beginnenden Trübung schön ausgebildete Krystalle; Ausbeute 85% der Theorie; schm. bei $53-54^\circ$; sl. in Aceton, Chlf. , Ä. und CCl_4 ; zll. in h. Lg. Beim Lösen des Chlorids in nicht zu viel A. unter gelindem Erwärmen findet lebhaftere Rk. statt; durch Verdünnen mit W. krystallinische, in Natriumbicarbonat unl. Prod., wahrscheinlich *Dicarbomethoxyorsellinsäureäthylester*. — *Dicarbomethoxyorsellinoyl-p-oxybenzoessäure*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, durch Zusammengeben einer auf -15° abgekühlten Lsg. von trockener *p-Oxybenzoessäure* in 2 Mol. n.-Natronlauge und Aceton und einer Lsg. von *Dicarbomethoxyorsellinoylchlorid* in trockenem Aceton; Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus A. 52% der Theorie; sintert von etwa 190° ab und schm. bei $203-205^\circ$ (korr.) unter Gasd. entw.; fast unl. in W.; swl. in k. A. (Unterschied von der Dicarbomethoxyorsellinsäure!); zll. in Aceton u. h. Essigester; l. in verd. Bicarbonatlsg. bei gelinder Erwärmung; gibt in alkoh.-wss. Lsg. mit FeCl_3 keine charakteristische Färbung. — *Orsellinoyl-p-oxybenzoessäure*, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, durch $3\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren einer Lsg. der Dicarbomethoxyverb. in 5 Mol. n.-Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre bei 20° und Zusatz von n.-Salzsäure; zunächst amorph erhalten; auf dem Umwege über das in k. W. wl., krystallinische Pyridinsalz mkr.

farblose Nadeln; Ausbeute etwa 40% der Theorie; enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O , das auch bei 12-stdg. Aufbewahren im Vakuumexsiccator nicht entweicht; beginnt bei raschem Erhitzen gegen 180° zu sintern und schm. gegen 209° (korr.) unter starker Gasentw. u. geringer Dunkelfärbung (der F. ist stark von der Art des Erhitzens abhängig); swl. in h. W. (Unterschied von den Komponenten); ll. in Aceton und A.; ll. in Alkalien u. Alkalicarbonat, besonders in gelinder Wärme; die verd., alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ gelbrote, schwach ins Bräunliche spielende Farbe, ähnlich der Farbe der p-Oxybenzoesäure (Unterschied von der Orsellinsäure und der Lecanorsäure).

Dicarbomethoxyorsellinoylorsellinsäure (I.), durch Zusammengeben einer -15° kalten Lsg. von wasserhaltiger Orsellinsäure in 2 Mol. n-Natronlauge und Aceton und einer Lsg. von Dicarbomethoxyorsellinoylchlorid in trockenem Aceton und Übersättigung mit verd. HCl; Ausbeute nach 2-maligem Krystallisieren aus A. 30% Theorie; schm. gegen $185-87^\circ$ (korr.) unter Gasentw.; feine Nadelchen aus A.; ll. in h. A.; ll. in Aceton; swl. in W.; besonders bei gelinden Erwärmen ll. in verd. $KHCO_3$; gibt in alkoh.-wss. Lsg. mit $FeCl_3$ sehr starke Rotviolettfröbung. Mit Chlorkohlensäuremethylester und Alkali in acetonisch-wss. Lsg. entsteht ein krystallines Prod., das keine Färbung mit $FeCl_3$ gibt; es ist ein Gemisch einer in $KHCO_3$ l. S., wahrscheinlich Tricarbomethoxylecanorsäure u. eines noch zu untersuchenden unl. Körpers. *Lecanorsäure* (p-Diorsellinsäure), $(OH)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(CH_3) \cdot COOH$, durch 2-stdg. Aufbewahren einer Lsg. von Dicarbomethoxyorsellinsäure in 8 Mol. n-NaOH bei 20° und Zusatz von n-HCl als farblosor amorpher Nd.; durch Lösen in h. Aceton und Zusatz von viel h. W. feine, farblose, biegsame Nadelchen in einer Ausbeute von 78% der Theorie; ohne konstanten F.; beginnt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr gegen 170° zu sintern u. schm. völlig bis 175° unter lebhafter Gasentw.; swl. in h. W. (Unterschied von der Orsellinsäure); ll. in Bicarbonat; gibt in verd. alkoh.-wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine rotviolette, mit Chlorkalk eine blutrote Färbung, die durch überschüssigen Chlorkalk rasch zerstört wird. Ein Vergleich der synthetischen mit der natürlichen Lecanorsäure aus Flechten, deren Zus. von O. HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 264; C. 98. I. 1301) festgestellt ist, ergab völlige Übereinstimmung in bezug auf Zus., Färbung mit $FeCl_3$ u. Chlorkalk. Lösl. in Bicarbonat u. sehr geringe Löslichkeit in h. W.; auch das Verhalten der beiden Prodd. beim Erhitzen stimmte unter gleichen Bedingungen völlig überein; ebenso ist die Krystallform und die Art des Krystallisierens dieselbe. Die Löslichkeit in Ä. von 25° ist für die natürliche 1 : 26 und 1 : 31, für die künstliche 1 : 33 und 1 : 33. Weiterhin wurde zum Vergleich eine völlige Methylierung mit Diazomethan vorgenommen. *Trimethylätherlecanorsäuremethylester*, durch 14-stdg. Einw. von Diazomethan (aus Nitrosomethylurethan) auf natürliche, bezw. synthetische Lecanorsäure in äth. Lsg.; das Prod. aus synthetischer Lecanorsäure schm. bei $147-148^\circ$ (korr.) zu einer farblosen Fl.; lange, dünne, öfters büschelförmig angeordnete Prismen; fast unl. in W., wl. in k. A.; zll. in h. A. und Aceton; gibt in alkoh.-wss. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Färbung; das Prod. aus natürlicher Lecanorsäure unterscheidet sich nur etwas beim Erhitzen, es beginnt oberhalb 140° schwach zu sintern und schm. bei $146-147^\circ$ (korr.); eine gleiche Mischung beginnt bei 145° zu schmelzen und ist bei $146,5^\circ$ ganz fl.

Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure, $(CH_3O_2C \cdot O)C_6H_3 \cdot COOH$, durch Schütteln einer Lsg. von α -Resorcylsäure in 3 Mol. n-NaOH mit chlorkohlensäurem Methyl und Zusatz von HCl; durch Lösen in h. Aceton und Zusatz von w. W. bis zur beginnenden Trübung krystalline M. (mkr. sehr unregelmäßig, öfters wie Pilzmycel aussehend), in einer Ausbeute von 87% der Theorie; derbe, flächenreiche Krystalle aus A.; kleine Tafeln aus Aceton; feine Nadeln aus Ä.; lange verbogene Nadeln aus W.; schm. bei $161-164^\circ$ (korr.) nach geringem Sintern; ll. in w. A., schwerer in k.; sll.

in w. Aceton; zll. in w. Chlf.; wl. in Ä.; swl. in k., zll. in h. W.; ll. in verd. Alkalibicarbonat beim Schütteln. *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, durch Erwärmen einer Mischung von *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure* mit der gleichen Menge PCl_5 ; feine, farblose Nadeln aus Lg.; Ausbeute 85—90% der Theorie; schm. nach geringem Sintern bei 109—110° (korr.); ll. in Aceton (1 : 4 bei 20°); ll. in CCl_4 ; schm. beim Kochen mit W., wobei es sich relativ langsam zers.; läßt sich in kleinen Mengen ohne Zers. destillieren. *Dicarbomethoxy- α -resorcyloxybenzoesäure*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, durch Zusammengeben einer —10° k. Lsg. von wasserfreier p-Oxybenzoesäure in 2 Mol. 2-n. NaOH u. Aceton mit einer Lsg. von *Dicarbomethoxy- α -resorcylochlorid* in Aceton; Ausbeute nach dem Krystallisieren aus A. 82% der Theorie; schm. bei 161—163° (korr.); weniger l. in k. A. u. in h. W. als *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure*; feine, biegsame, öfters kugelförmig verwachsene Nadeln aus A. oder Ä.; ll. in k. Aceton u. w. Chlf.; wl. in Ä.; ll. in Alkalibicarbonat.

3,5-Dioxybenzophenon, $(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, durch Zugabe von gepulvertem, frisch sublimiertem AlCl_3 zu einer Lsg. von *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid* in trockenem, thiophenfreiem Bzl. u. ca. 2-stdg. Erwärmen auf 70—80°; Ausbeute nach dem Krystallisieren aus W. unter Zusatz von Tierkohle 37% der Theorie; feine, glänzende Blättchen, die 1 Mol. H_2O enthalten; Nadelchen aus Chlf. u. Bzl.; durch Einleiten von CO_2 in die alkalische Lsg., wobei Gelbfärbung der Lsg. eintritt, mkr. meist sechseckige Blättchen; wasserfreie, kleine Prismen aus h., starker Salzsäure; schm. nach geringem Sintern bei 160—162° (korr.) u. läßt sich in kleiner Menge ohne starke Zers. destillieren; wl. in k., zll. in h. W., sl. in k. A., Ä. und Aceton, zwl. in h. Chlf. u. Bzl.; l. in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. Ein mit h. wss. Lsg. des Dioxybenzophenons getränkter Fichtenspan färbt sich mit HCl stark malachitgrün, während Resorcin blaviolette Farbe gibt. Bei 5-stdg. Erwärmen des Gemisches von *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid*, Bzl. und AlCl_3 auf 40 bis 45° (statt 70—80°) wird ein *chlorhaltiges Zwischenprodukt* als farblose, kristalline M. erhalten, dessen Menge 90% des angewandten *Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorids* beträgt; der Chlorgehalt schwankte u. betrug im Höchstfalle 9%; es enthält noch die Carbomethoxygruppen u. wird durch Verseifung mit überschüssigem Alkali in acetonisch-wss. Lsg. in der Kälte in 3,5-Dioxybenzophenon verwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1138—48. 12/4. [25/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

James Kenner und Ernest Witham, *2,2'-Ditolyloxy-5,5'-dicarbonsäure*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 2101; C. 1912. I. 244.) *o-Jod-p-tolunitril*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NJ} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{J}\cdot\text{CN}$, aus diazotiertem o-Aminotolunitril u. KJ in W., rhombische Krystalle aus Essigester, F. 57,5°, ll. in Ä., Chlf., h. A., liefert bei 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 10 Tln. 15%ig. NaOH *o-Jod-p-toluylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{J}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus A., F. 205—206°. *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{J}$, F. 28°, Kp.₅₂ 194°. *Äthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$, Kp.₁₇₃ 242°. *Amid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ONJ}$, Blättchen aus A., F. 167°. *Hydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_2\text{J}$, Prismen aus A., F. 151°, ll. in Chlf., wl. in Ä., PAe. — *5,5'-Dicyan-2,2'-ditolyl*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4 = \text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$, aus o-Jod-p-tolunitril und Kupferpulver bei 260°, Blättchen aus Essigester, F. 159°, ll. in Chlf., Ä., h. A., wl. in PAe. — *2,2'-Ditolyloxy-5,5'-dicarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus ihren Estern bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH, Mikrokrystalle aus A., F. oberhalb 300°, wl. in A. — *Dimethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus o-Jod-p-toluylsäuremethylester u. Kupferpulver bei 260°, Prismen aus Methylalkohol, F. 133°. — *Diäthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$, analog dargestellt, Prismen aus PAe., F. 76°, ll. in PAe. — *Diphenyl-2,5,2',5'-tetracarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, aus Jodterephthalsäuremethylester (aus 20 g Jodterephthalsäure beim Sättigen der Lsg. in 200 ccm k. Methylalkohol mit HCl), F. 80°, u. Kupferpulver bei 260°, Prismen aus Bzl., F. 156°, liefert

bei der Hydrolyse mit KOH *Diphenyl-2,5,2',5'-tetracarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_8$, F. oberhalb 300° , swl. (Journ. Chem. Soc. London 103. 232—38. Februar. Sheffield. Univ.)

FRANZ.

Franz Kunckell, *Über Derivate des Phenylacetylen, des Methoxyphenylacetylen und verwandte Verbindungen*. Mitbearbeitet von Kurt Eras, Emil Müller und Alfred Hildebrandt. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 180. 242; C. 1912. I. 1557; II. 116.) Vf. hat mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. aus Chloracetylchlorid Homologe des Chloracetophenons dargestellt, aus diesen Halogenketonen durch Einw. von PCl_5 nach Abspaltung eines Mol. HCl Dichlorstyrole gewonnen u. letztere durch Behandeln mit Na in äth. Lsg. in Homologe u. Substitutionsprod. des Phenylacetylen verwandelt. — *p-Methyl- α,β -dichlorstyrol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CHCl$, durch Einw. von PCl_5 auf *p-Methyl- ω -chloracetophenon* u. Erhitzen des Reaktionsprod. auf 150° , wasserhelles, stark aromatisch riechendes Öl, Kp. $245-250^\circ$, D.²⁰ 1,2156. — *p-Tolylchloracetylen*, $C_6H_7Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : CCl$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol und alkoh. Kalilauge, wasserhelles, stark aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₀₋₅₅ $140-150^\circ$, D.¹⁸ 1,1142. — *p-Tolylacetylen*, $C_6H_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : CH$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol u. Na in Ggw. von Ä., farblose, stark nach Anis und Fenchel riechende Fl., Kp.₁₅ $55-60^\circ$, Kp. $168-170^\circ$, D.¹⁹ 0,903, $n_D^{17} = 1,5475$, Mol.-Gew. in Benzollsg. 107 und 118, ber. 116. — *p-Tolylacetylendibromid* (*p-Methyl- α,β -dibromstyrol*), $C_6H_5Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CHBr$, aus Tolylacetylen u. Brom in Chloroformlsg., hellgelbes Öl, Kp.₁₅ $139-143^\circ$, D.¹⁷ 1,669. — *p-Tolylacetylen-tetrabromid*, $C_6H_5Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$, erhalten wie die vorhergehende Verb., gelbes, dickliches, selbst im Vakuum nicht unzers. sd. Öl. Ag- C_6H_7 , hellgraues, in W. u. A. unl. Pulver, verpufft beim Erhitzen. Cu- C_6H_7 , hellgelbes Pulver, explodiert beim Erhitzen. — *p-Ditolyl-diacetylen*, $C_{12}H_{14} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : C : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Oxydation des vorhergehenden Kupfersalzes mit alkal. Ferricyankaliumlsg., weiße Nadeln aus Ä., F. 183° . — *p-Ditolyl-diacetylendibromid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CBr \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus Ä., F. 148° . — *p-Ditolyl-diacetylen-tetrabromid*, $C_{12}H_{14}Br_4$, Krystalle aus Ä., F. 163° . — *p-Ditolyl-diacetylenoctabromid*, $C_{12}H_{14}Br_8$, weiße Nadeln aus Ä., F. $156-157^\circ$, verliert beim Umkrystallisieren leicht Brom.

p-Äthyl- α,β -dichlorstyrol, $C_{10}H_{10}Cl_2$, aus *p-Äthylchloracetophenon* und PCl_5 bei 120° , hellgelbes Öl, Kp. 265° , D.¹⁷ 1,2565. — *p-Äthylchloracetophenon*, aus Äthylbenzol und Chloracetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2 , weiße Nadeln aus A., F. $37-39^\circ$. — *p-Äthylphenylacetylen*, $C_{10}H_{10} = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C : CH$, farbloses, anisartig riechendes Öl, Kp.₁₅ $100-110^\circ$, Kp. $190-192^\circ$, D.¹⁶ 0,9128, D.¹⁸ 0,9086, $n_D = 1,547$. — *p-Äthylphenylacetylendibromid*, $C_{10}H_{10}Br_2$, gelbes Öl, Kp.₃₀ $168-172^\circ$, D.¹⁸ 1,598. — *p-Äthylphenylacetylen-tetrabromid*, $C_{10}H_{10}Br_4$, nicht völlig rein zu erhalten. — Ag- $C_{10}H_9$, grüngraues, beim Reiben verpuffendes Pulver. — Cu- $C_{10}H_9$, hellgelbes Pulver. — *p-Diäthyl-diphenyl-diacetylen*, weiße Nadeln aus sd. A., F. 72° (?).

p-Isopropyl- α,β -dichlorstyrol, $C_{11}H_{12}Cl_2$, aus *p-Chloracetylcumol*, F. $55-56^\circ$, u. PCl_5 bei $140-150^\circ$, Kp.₂₃ $190-200^\circ$, D.¹⁷ 1,2736. — *p-Isopropylphenylchloracetylen*, $C_{11}H_{11}Cl = (CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C : CCl$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol und alkoh. Kalilauge, gelbliches Öl, Kp.₃₀ $170-180^\circ$, D.¹⁷ 1,0852. — *p-Isopropylphenylacetylen*, $C_{11}H_{12}$, farblose, stark äth. riechende Fl., Kp.₁₀ $110-120^\circ$, D.¹⁷ 0,9124.

1-Methyl-4-isopropyl- α,β -dichlorstyrol, $C_{12}H_{14}Cl_2$, aus Chloracetylcymol u. PCl_5 bei 130° , hellgelbes Öl, Kp. $265-271^\circ$ (268°), D. 1,1296. — *Chloracetylcymol*, Nadeln aus A., F. $18-20^\circ$. — *1-Methyl-4-isopropylphenylacetylen*, $C_{12}H_{14}$, hellgelbes Öl, Kp.₃₀ $128-130^\circ$, D.¹⁷ 0,8882, D.¹⁰ 0,898, $n_D = 1,527$, polymerisiert sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Rotfärbung. — *1-Methyl-4-isopropylphenylacetylen-*

dibromid, $C_{12}H_{14}Br_2$, farblose Fl., Kp.₂₄ 150—155°, D.¹⁵ 1,4720. — $Ag \cdot C_{12}H_{13}$, weißes Pulver.

1,3-Dimethyl- α,β -dichlorstyrol, $C_{10}H_{10}Cl_2$, aus Chloracetyl-m-xylol u. PCl_5 , farblose Fl., Kp. 248—249°, D.¹⁹ 1,1648. — *1,4-Dimethyl- α,β -dichlorstyrol*, $C_{10}H_{10}Cl_2$, aus Chloracetyl-p-xylol und PCl_5 , farblose Fl., Kp. 247—248°, D.¹⁸ 1,1732. — *p-Xylylchloracetylen*, $C_{10}H_8Cl$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol u. alkoh. Kalilauge, farblose, weinartig riechende Fl., Kp.₂₇ 135—140°, D.¹⁸ 1,0743. — *p-Methoxy- α,β -dichlorstyrol*, $C_9H_8OCl_2$, aus Chloracetylanisol u. PCl_5 bei Wasserbadtemp., farblose, angenehm aromatisch riechende Fl., Kp.₁₁ 154—156°, Kp. 268° unter geringer Zers., D.¹⁸ 1,191, erstarrt bei längerem Stehen teilweise. — *p-Methoxyphenylchloracetylen*, C_9H_8OCl , aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol u. alkoh. Kalilauge im Rohr bei 180°, schwach gelbliches, nach Zimtanis riechendes Öl, Kp.₂₀ 130—140°, D.¹⁷ 1,180. — *p-Methoxyphenylacetylen*, C_9H_8O , aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol und Na in Ggw. von Ä. im Rohr bei 90°, farblose, angenehm anisartig riechende, leicht bewegliche Fl., Kp.₁₁ 85—90°, D.¹⁷ 1,008, erstarrt bei längerem Stehen größtenteils zu durchsichtigen Blättchen. — $Cu \cdot C_9H_7O$, gelber, auf Schlag nur schwach, heftiger beim Erhitzen verpuffender Nd.

1-Brom-4-methoxy- α,β -dichlorstyrol, $C_9H_7OCl_2Br$, aus Chloracetyl-p-bromanisol u. PCl_5 bei Wasserbadtemp., gelbbraunes, beim Erkalten erstarrendes Öl, Kp.₂₅ 210 bis 215°, D.¹⁸ 1,3610, ll. in Ä., A. u. Chlf. — *Bisdichloräthylenanisol*, $C_{11}H_9OCl_4 = CH_2O \cdot C_6H_4(CCl : CHCl)_2$, aus Dichloracetylanisol u. PCl_5 am Rückflußkühler, etwas gelbliche, schwach aromatisch riechende Fl., Kp.₁₇ 160—170°, D.²¹ 1,461, ll. in A., Ä., Chlf. — *Dichlorbisdichloräthylenanisol*, $C_{11}H_9OCl_6 = CH_2O \cdot C_6H_4(CCl : CHCl)_2$, aus Dichloracetylanisol u. PCl_5 über freier Flamme, gelbe, angenehm riechende Fl., Kp. im Vakuum 170—180°, D.¹⁹ 1,570. — *Dichlor-p-methoxy- α,β -dichlorstyrol*, $C_9H_7OCl_4 = CH_2O \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CCl : CHCl$, aus Chloracetylanisol und überschüssigem PCl_5 im Sandbade, gelbliche, aromatisch riechende Fl., Kp.₁₈ 165—175°, D.¹⁷ 1,44. — *Trichlor-p-methoxydichlorstyrol*, $C_9H_7OCl_5 = CH_2O \cdot C_6H_4Cl_3 \cdot CCl : CHCl$, durch 3 Tage langes Kochen von Chloracetylanisol mit der 6-fachen Menge PCl_5 am Rückflußkühler, gelbes, bald erstarrendes Öl, Kp.₂₀ 180—190°, D.¹⁸ 1,6100.

p-Äthoxy- α,β -dichlorstyrol, $C_{10}H_{10}OCl_2$, aus p-Chloracetylphenetol und PCl_5 auf dem Wasserbade, braungelbe, unangenehm riechende, sich nach einigen Stunden dunkel färbende Fl., Kp.₂₈ 170—180°, D.²⁰ 1,243. — *1-Methoxy-4-methyl- α,β -dichlorstyrol*, $C_{10}H_{10}OCl_2$, aus Chloracetyl-p-kresolmethyläther u. PCl_5 , schwach gelbliches Öl, Kp.₂₀ 160°, D.¹⁸ 1,2520. — *1-Methoxy-4-methylphenylchloracetylen*, $C_{10}H_8OCl$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol u. alkoh. Kalilauge im Rohr bei 180°, schwach gelbliche Fl. von angenehm süßlichem Geruch, Kp.₁₆ 145—150°, D.¹⁸ 1,166. — *1-Methoxy-4-methylphenylacetylen*, $C_{10}H_{10}O$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol und Na in Ggw. von Ä. im Rohr bei 90—95°, schwach gelbliche, angenehm äth. riechende Fl., Kp.₁₈ 110—120°, D.¹⁷ 1,011.

Chloracetyldimethylresorcinäther (1,3-Dimethoxy-4-chloracetylbenzol), $C_{10}H_{10}O_2Cl = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot COCH_2Cl$, aus Chloracetylchlorid und Dimethylresorcinäther in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2 , gelbe Blättchen aus A., F. 104°. — *1,3-Dimethoxy- α,β -dichlorstyrol*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, aus dem vorhergehenden Chlorketon u. PCl_5 bei 100°, rötlich-gelbe, angenehm süßlich riechende, nach einigem Stehen kristallinisch erstarrende Fl., Kp.₁₈ 160—165°, ll. in A., Ä., Chlf., zers. sich bereits nach einigen Stdn. unter Dunkelfärbung. — *Dichloracetyldiäthylresorcinäther*, $C_{14}H_{16}O_4Cl_2 = (C_2H_5O)_2C_6H_3(COCH_2Cl)_2$, aus 8 g Diäthylresorcinäther, 25 g Chloracetylchlorid, 40 g $AlCl_3$ und 40 g CS_2 , gelbe Nadeln aus A., F. 106°, ll. in A. u. Ä., swl. in h. W. — *Dichloracetyldiphenyläther*, $C_{16}H_{14}O_2Cl_2$, aus 8 g Diphenyläther, 16 g Chloracetylchlorid, 40 g $AlCl_3$ und 30 g CS_2 , grünlich gefärbte Kügelchen aus h. A., F. 111°. — *Bis- α,β -dichloräthylendiphenyläther*, $C_{16}H_{14}OCl_4 = CHCl : CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CHCl$,

aus der vorhergehenden Verb. u. PCl_5 auf dem Wasserbade, dickliche, grünschimmernde, ölige Fl., Kp.₂₀ 225°, Geruch angenehm.

Dichloracetylmesitylen, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{COCH}_2\text{Cl})_2$, aus Mesitylen und Chloracetylchlorid in Ggw. von AlCl_3 u. CS_2 , derbe, glänzende Krystalle aus A., F. 134—135°. — *Bis- α,β -dichlorvinylmesitylen*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_4 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{CCl}:\text{CHCl})_2$, aus der vorhergehenden Verb. u. PCl_5 am Rückflußkühler, farbloses Öl, Kp.₁₂ 180 bis 181°, D.¹⁶ 1,3106, zers. sich in unreinem Zustande rasch unter teilweisem Verlust von HCl. — *Monochloracetyl-1,3,5-triäthylbenzol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OCl}$, aus s. Triäthylbenzol u. Chloracetylchlorid in Ggw. von AlCl_3 u. CS_2 , schwach gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.₂₀ 215°. — *Symm. Triäthyl- α,β -dichlorstyrol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, aus der vorhergehenden Verb. u. PCl_5 bei 140—150°, goldgelbes, angenehm aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₈ 175°, D.¹⁸ 1,1447. — *Symm. Triäthylphenylchloracetylen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}$, aus dem vorhergehenden Dichlorstyrol und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade, gelblich, nach Weinblüte riechendes Öl, Kp.₁₈ 155°, D.¹⁸ 1,0236. — *Symm. Triäthylphenylacetylen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$, farblose, angenehm aromatisch riechende Fl., Kp.₁₄₋₁₆ 124—126°, D.²¹ 0,9004. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{17}$, gelbes Pulver. — *Dichloracetyl-1,3,5-triäthylbenzol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus 10 g s. Triäthylbenzol, 30 g Chloracetylchlorid, 60 g AlCl_3 u. 120 g CS_2 , durchsichtige, sechseckige Tafeln aus Ä., F. 71—72°. — *Bisdichlorvinyl-1,3,5-triäthylbenzol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$, erhalten wie das Mesitylenderivat, aber mühsamer, goldgelbes Öl, Kp.₁₇₋₁₈ 215°, D.¹⁵ 1,245.

Dichloracetylacetyl-1,3,5-triäthylbenzol, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cl}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6(\text{COCH}_2\text{Cl})_2\cdot\text{COCH}_3$, aus Aceto-1,3,5-triäthylbenzol u. Chloracetylchlorid in Ggw. von CS_2 u. dem Dreifachen der theoretischen AlCl_3 -Menge, möglichst in direktem Sonnenlicht, derbe, durchsichtige Nadeln, F. 72°. — Durch direkte Einw. von Brom auf *Dichloracetylmesitylen* unter Kühlung mit Eiswasser u. Verreiben des Reaktionsprod. mit verd. Natronlauge erhielt Vf. die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$, lange, weiße Nadeln aus A., F. 162—163°. Beim Behandeln dieser Bromverb. mit Phenylhydrazin entstand das *Dichloracetylbrommesitylen*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$, weiße Blättchen aus A., F. 112—113°. — Bei der Einw. eines Gemisches von 2 Tln. rauchender HNO_3 u. 1 Tln. rauchender H_2SO_4 auf Dichloracetylmesitylen, anfangs bei gewöhnlicher Temp., später in der Siedehitze, bildete sich eine *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, weiße, dünne Nadeln aus h. W., die sich bei 210° bräunten u. bei 230—231° schm., swl. in h. W., ll. in A. Bei weniger vorsichtig geleiteter Nitrierung entsteht dagegen Trinitromesitylen. — *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$, Krystalle aus Bzl., F. 154—155°. — *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoesäurephenylhydrazid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, weiße Nadelchen aus A., F. oberhalb 300°. — *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoesäureanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 300—310°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 188 bis 227. [8/2.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Noeltig und J. Saas, *Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen*. (3. Abhandlung.) (Vgl. NOELTING, PHILIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3909; C. 1909. I. 76; sowie VILLIGER, KOPETSCHNI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2910; C. 1912. II. 1922.) NOELTING und PHILIPP, die die Einw. von KOH u. NH_3 auf Krystallviolett untersuchten, waren der Meinung, daß sich mit KOH zunächst die gefärbte chinoide Base bildet, die sich nach und nach in das farblose Carbinol umlagert, während mit NH_3 sofort das Carbinol entsteht. Eine erneute Untersuchung zeigt, daß die Verhältnisse viel komplizierter liegen (vgl. v. BAAYER, LIEBIGS Ann. 372. 115; C. 1910. I. 1522). — Krystallviolett. Das Krystallviolett des Handels enthält stets etwas Pentamethylderivat, das sich in Form seines grünfärbenden Acetylderivats nachweisen läßt. Die Vf. haben das Krystallviolett aus MICHLERSchem Keton, reinem Dimethylanilin und POCl_3 in verschiedenen Mengenverhältnissen dargestellt, aber kein von Pentamethylderivat freies Prod. erhalten

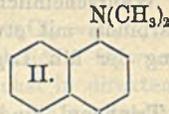
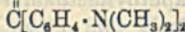
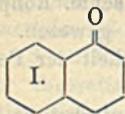
können, da bei der Kondensation durch die Einw. der entstehenden HCl eine Abspaltung von Methyl eintritt. Eine solche Abspaltung von CH_3 wird auch bei der Darst. des Naphthoblaus, sowie überhaupt bei allen hexasubstituierten Triaminotriphenylmetanfarbstoffen beobachtet. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren erhält man schließlich ein Krystallviolett, das nur noch Spuren von Pentamethyl-derivat enthält. Dieses gibt mit NH_3 das *Carbinolamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$. Prismatische Tafeln aus Bzl. + Lg.; F. 193—195°; geht beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln teilweise in das Carbinol über. — Versetzt man eine Lsg. des Violetts mit Dimethylamin, so scheidet sich das *Carbinol*, $\text{HO}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, aus; weiße Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 208—209°. Auf Zusatz von Trimethylaminlsg. bleibt eine Krystallviolettsg. zunächst violett, wobei wahrscheinlich die in W. l., in Ä. und Bzl. unl. Ammoniumbase, $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, entsteht; allmählich entfärbt sich dann die Lsg. unter Abscheidung des Carbinols. KOH fällt aus den Farbstofflsgg. das Carbinol. Fällt man reines Krystallviolett, wie früher beschrieben, mit einem großen Überschuß von KOH und äthert sofort aus, so wird der Ä. noch gelb gefärbt, aber nicht so intensiv wie beim Handelsprod. Durch Eindampfen oder Krystallisation resultieren schwach rosa gefärbte Carbinolbasen mit etwas niedrigerem F. Die von NOELTING und PHILIPP als Carbinol beschriebene Verb. von F. 182° war kein reines Carbinol des Hexamethylvioletts. Wahrscheinlich ist das bei 191—194° schm. Rohprodukt ein Gemisch des Hexacarbinols mit etwas Pentamethylimidbase gewesen. Die gelbe, bezw. braune Färbung der äth. Lsg. ist durch die Anwesenheit der Pentamethylimidbase bedingt.

Die Basen der Triphenyl- und Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe dürften in 2 farblosen Formen existieren, einer Carbinolform und einer Carbinolamidform. Alle Farbstoffe, die nicht völlig substituierte Aminogruppen enthalten, geben mit Alkalien chinoide Iminobasen, die sich durch Wasserabspaltung bilden, gefärbt sind u. sich mit charakteristischer, intensiver Farbe in organischen Lösungsmitteln lösen. Für die in der Aminogruppe gar nicht substituierten, z. B. Fuchsin, findet nach v. BAEYER u. VILGIGER leicht Polymerisation statt. Bei den in der Aminogruppe monomethylierten, äthylierten und phenylierten Farbstoffen sind die Basen beständiger. — Eine auf 0° abgekühlte Lsg. des Krystallvioletts behält auf Zusatz von KOH oder Trimethylamin, auch wenn diese Reagenzien im Überschuß vorhanden sind, zunächst ihre violette Farbe u. scheidet erst allmählich die Carbinolbase ab. Es existieren also Ammoniumbasen, die in Ä. unl. sind und in wss. Lsg. ebenso wie die Farbsalze gefärbt sind. Die Spuren Pentaammoniumverb. werden von Lauge unter Wasserabspaltung in die Pentaimidbase verwandelt, die sich gefärbt in Ä. löst. Ammoniak im Überschuß wirkt nicht wasserentziehend, sondern liefert die Aminbase u. gibt daher keine Ätherfärbung. Verb. dieser Körperklasse wurden in allen untersuchten Fällen mit Ausnahme des Viktoriablauf B, des Nachtblaus und des α -Naphtholblaus erhalten. — Zur Darst. der Carbinolamide löst man den Farbstoff in verd. Essigsäure und gießt die h. Farbstofflsg. in k., konz. NH_3 . Im allgemeinen sind die Carbinolamide etwas weniger l. als die entsprechenden Carbinole, gegen SS. etwas beständiger; sie lösen sich in der Kälte farblos auf und gehen beim Erwärmen unter Abspaltung von NH_3 in die gefärbten Salze über. — Eine vollständige Umwandlung des Krystallviolettcarbinolamids in das Carbinol, die gleichzeitig zur NH_3 -Best. dienen kann, wird erzielt, wenn man das Amid in verd. S. löst, kurze Zeit erwärmt, die Lsg. in verd. KOH tropfen läßt, das NH_3 überdestilliert und in titrierter S. auffängt.

Äthylviolett, Hexäthyltriaminotriphenylcarbinol (vgl. DRP. 26016, 29943). Der aus Tetraäthyldiaminobenzophenon, Diäthylanilin und POCl_3 in Ggw. oder Abwesenheit von Bzl. dargestellte Farbstoff ist stark pentaäthylhaltig. —

Carbinol, $\text{HO}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Aus dem Farbstoff mittels Lauge. Farblose Krystalle aus Ä. oder Lg., F. 136—137°. — *Äthyläther des Carbinols*, $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{ON}_2$. Aus dem Äthylvioletthydrochlorid in A. mittels alkoh. Na-Äthylatlg. Krystalle aus absol. A., F. 127—128°. — *Carbinolamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Aus dem Farbstoff mittels überschüssigen NH_3 . Nadeln aus Lg., F. 141,5—142,5°; ll. in Ä. und Bzl., weniger l. in Lg.

Viktoriablau B und Nachtblau. Diese Farbstoffe sind von NATHANSON und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1890; C. 89. II. 761) in unreinem Zustand erhalten worden. — *Viktoriablau B*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_6 : \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Aus MICHLERSchem Keton, Phenyl- α -naphthylamin u. POCl_3 in sd. Bzl. Bei der Zerlegung des HCl-Salzes mit NaOH scheidet sich die Imidbase von obiger Formel, nicht, wie NATHANSON und MÜLLER annehmen, das Carbinol ab. Dunkelviolettes, prismatische Tafeln aus Bzl., F. 247—249°; wl. in Ä., leichter in Bzl. mit rotbrauner Farbe. Gibt beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 MICHLERSches Keton und Phenyl- α -naphthylamin. — *Base des Nachtblaus*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_6 : \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Rötliche, dunkelviolettes Tafeln, F. 219—220°; wl. in Ä., ll. in Bzl. mit rotbrauner Farbe, gibt beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf ca. 110° MICHLERSches Keton und p-Tolyl- α -naphthylamin. Beide Farbstoffe geben weder das Carbinol, noch den Carbinoläther, noch die Amidbase.



α -Naphtholblau, Tetramethyldiaminonaphthofuchson (I). (Vgl. DRP. 31321.) Aus MICHLERSchem Keton, α -Naphthol u. POCl_3 in Bzl. auf dem Wasserbade neben komplizierten Phosphorsäureestern. Dunkel gefärbte Prismen mit Metallglanz aus Bzl., F. 266—270°. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 α -Naphthol und MICHLERSches Keton. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade ein grün färbendes Acetylderivat. — *HCl-Salz*. Grüne Nadeln; wl. in W. — *PtCl₄-Salz*. Schwärzlich; unl. — Die Darst. des Carbinols, des Carbinoläthers und des Carbinolamids war bisher nicht möglich. — *Leukobase*, $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Durch Reduktion der Farbbase in Essigsäure mittels Zinkstaub oder aus MICHLERSchem Hydrol, α -Naphthol u. konz. HCl auf dem Wasserbade. Farblose Prismen aus Bzl. + Lg., F. 188,5—189°; ll. in Säuren.

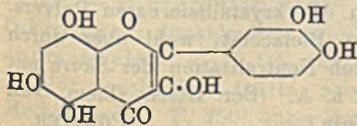
Naphthoblau. Beim Aufarbeiten der Schmelze aus MICHLERSchem Keton und Dimethyl- α -naphthylamin erhielten NOELTING u. PHILIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 580; C. 1908. I. 1272) eine gefärbte, bei 260—261° schm. Base und eine weiße. Erstere wurde für die Ammoniumbase, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{C}_{10}\text{H}_6 : \text{N}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_3)_2$, oder das Chinol, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]\text{C} : \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, letztere für das *Carbinol* (II.) gehalten. Eine erneute Unters. hat nun gezeigt, daß in der farblosen Verb. tatsächlich das Carbinol vorliegt, die gefärbte aber mit dem α -Naphtholblau (I.) identisch ist. Bei der Kondensation von MICHLERSchem Keton mit selbst dem reinsten Dimethylnaphthylamin wird stets eine gewisse Menge des *Chlorhydrats des Pentamethyltriaminonaphthylidiphenylmethans* (grüne Krystalle) erhalten. Da es zwl. ist, so läßt es sich leicht von dem sll. salzsauren Naphthoblau trennen. Wenn man bei der Aufarbeitung der Naphthoblauschmelze jede Temperaturerhöhung vermeidet, so läßt sich die B. des Naphthofuchsonderivats auf ein Minimum reduzieren, während andererseits beim Eintragen der Lsg. des Chlorhydrats in überschüssiges, h. Alkali die Überführung in die sauerstoffhaltige Verb. eine vollständige ist. — *Carbinol* (II.). Man entfernt aus der rohen Naphthoblauschmelze

das Pentamethylderivat mittels wss. HCl und das überschüssige Dimethylnaphthylamin durch Ausschütteln mit Bzl. und versetzt die restierende, wss. Lsg. unter Eiskühlung mit Alkali. Krystalle aus Lg. — *Carbinolamid*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Aus der wie oben mit Bzl. extrahierten Lsg. mittels NH_3 . Krystalle aus Lg., F. 173—174°. — Die Dimethylaminabspaltung geht glatt vor sich, wenn man eine Lsg. des Carbinols in S. in b. Alkali eintropfen läßt; sie verläuft langsamer, wenn man eine saure Lsg. des Carbinols mit Alkalien kocht, und ist nur gering beim Destillieren des Carbinols selbst mit alkoh. KOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 952—67. 12/4. [5/3.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

E. Rimini und Temistocle Jona, *Neue Derivate des Artemisins und des Santonins*. Vorläufige Mitteilung. Durch Anwendung der PAALSchen Methode haben Vf. zwei neue hydrierte Derivate des Artemisins und des Santonins erhalten. — *Tetrahydroartemisin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$, B. aus Artemisin (F. 203°) und kolloidalem Palladium in wss. A. bei 24-stdg. Durchleiten eines H-Stromes. Glänzende Blättchen aus Bzl.; F. 192—193°, stabil gegen Permanganat. — *Tetrahydrosantonin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. B. auf analoge Weise (H-Strom 48 Stdn.). Weiße Krystalle aus wss. A., F. 153 bis 155°; stabil gegen BAEYERS Reagens. Die Unters. wird fortgesetzt. (Rend. della Soc. Chim. Ital. [2] 5. 52—53. 18/4. Sep. v. Vf.) CZENSNY.

Arthur George Perkin, *Quercetagein*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 18. 75; C. 1902. I. 1060.) Der Farbstoff ist in den Blütenblättern von *Tagetes patula* wenigstens zum Teil als Glucosid enthalten; die wss. Lsg. des alkoh. Extrakts wurde deshalb erst zwecks Hydrolyse mit HCl gekocht und der Farbstoff dann ausgeäthert. *Quercetagein*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$, gelbliche Nadeln oder Blättchen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus verd. A., F. ca. 318°, ll. in h. A., swl. in sd. W.; die gelbe, verd., alkal. Lsg. verfärbt sich durch Oxydation an der Luft; alkoh. FeCl_3 färbt olivgrün. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, orange Nadeln, wird durch W. zers. $\text{K}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_8$, orangegelber Nd., wird durch sd. W. zers. — *Acetylquercetagein*, $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, aus Quercetagein beim Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. von etwas Pyridin, farblose Nadeln aus A. + Eg., F. 209—211°, swl. in A. — *Quercetageinpentamethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_8\cdot(\text{OCH}_3)_5$, aus 8 g Quercetagein in 100 ccm Methylalkohol und 50 ccm CH_3J bei 14-stdg. Kochen unter Zutropfen einer methylalkoh. Lsg. von 16 g KOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 161—162°, wl. in k. A., l. in verd. Alkali in Ggw. von etwas A. — *Acetylquercetageinpentamethyläther*, farblose Nadeln aus Acetanhydrid, F. 161 bis 163°. — *Quercetageinhexamethyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_6$, entsteht als Nebenprod. des Pentamethyläthers oder aus dem trocknen K-Derivat desselben beim Verreiben mit Methylsulfat, farblose Nadeln aus verd. alkoh. KOH, F. 141—143°, oder Krystalle aus Aceton, F. 157—158°, anscheinend dimorph.

Quercetageinhexaäthyläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_8 = \text{C}_{15}\text{H}_4\text{O}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, aus 10 g Quercetagein in 140 ccm A. u. 60 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 2-tägigem Kochen unter Zutropfen einer konz. alkoh. Lsg. von 24 g KOH, farblose Nadeln aus sehr verd. alkoh. KOH, F. 139 bis 141°, wl. in k. A. Kocht man 5 g Hexaäthyläther 7 Stdn. mit 10 g KOH in 50 ccm 80%ig. A., so scheidet CO_2 aus der wss. Lsg. des Prod. *Quercetagein* *tetraäthyläther*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 46—48°, zll. in Methylalkohol, l. in verd. Alkali, ab; liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat, NH_2OH , HCl und A. das *Oxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}$, farblose Nadeln aus Pae. + CS_2 , F. 93—95°. — Aus der alkal. Lsg. scheiden SS. *Protocatechusäure-diäthyläther* ab. — Quercetagein ist demnach ein Hexaoxyflavonol mit einem Tetraoxybenzoling. Die Stellung der Oxygruppen läßt sich zurzeit nicht ermitteln; Wahrscheinlichkeits-



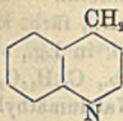
gründe sprechen für nebenstehende Formel des Quercetagetins. Die färberischen Eigenschaften sind denen anderer Flavonolfarbstoffe ähnlich. (Journ. Chem. Soc. London 103. 209—19. Febr. Leeds. Univ. Clothworker's Research. Lab.) FRANZ.

Emil Fischer und Fritz Brauns, *Über Furoylameisensäure und Furylglykolsäure*. Das Brenzschleimsäurechlorid wird nach der Methode von L. CLAISEN durch Behandeln mit Blausäure und Pyridin in das *Furoylecyanid*, $C_4H_5O \cdot CO \cdot CN$, übergeführt; dieses gibt mit konz. HCl glatt die zugehörige S., die *Furoylameisensäure*, die auch in ihren äußeren Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit der von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 430) entdeckten Benzoylameisensäure hat. Sie liefert ein charakteristisches *Phenylhydrazon* und wird durch Natriumamalgam zur *Furylglykolsäure* reduziert.

Experimenteller Teil. *Cyanid der Brenzschleimsäure (Furoylecyanid)*, $C_4H_5O \cdot CO \cdot CN$, erhalten aus Brenzschleimsäurechlorid (aus Brenzschleimsäure und Thionylchlorid), wasserfreier Blausäure und Pyridin in äth. Lsg. unter Eiskühlung; Ausbeute 60% der Theorie. Destilliert bei 0,15 mm und 32° als farblose Fl.; große, wasserhelle, stark lichtbrechende, meist sechseckige Tafeln; schm. bei 25° zu stark lichtbrechendem Öl; sll. in A., Ä., Essigäther, Chlf. und Bzl.; ll. in w. Lg., aus dem es bei guter Kühlung rasch auskrystallisiert; wl. in w. W.; wird von verd. NaOH rasch mit gelber Farbe gelöst und größtenteils in Brenzschleimsäure verwandelt; färbt sich, besonders in unreinem Zustande bei langem Aufbewahren, auch in zugeschmolzenen Glasgefäßen dunkel. Beim Stehen einer feuchten, äth. Lsg. im offenen Gefäß bilden sich schwarzgrüne Krystalle, die größtenteils aus Brenzschleimsäure bestehen. — *Furoylameisensäure*, $C_4H_5O \cdot CO \cdot COOH$, durch 24-stdg. Stehenlassen einer Lsg. von Furoylecyanid in HCl (D. 1,19) bei Zimmertemp. in einer Ausbeute von 75% der Theorie; sehr feine, mkr. Nadelchen oder (bei langsamem Verdunsten) ziemlich große, vielfach warzenförmig verwachsene Nadeln durch Kochen der S. in Essigäther mit Tierkohle und Zusatz von PAe. zum Filtrat; sintert gegen 89° und schm. bei 94—95°; ll. in W.; die Lsg. reagiert und schmeckt stark sauer; zll. in Ä.; ll. in w. Bzl. und Toluol, woraus sie in der Kälte krystallisiert; bei höherer Temp. zers. sie sich zum größeren Teil. Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen farblosen, nicht krystallinischen, in w. W. ll. Nd.; beim Erwärmen tritt rasch Schwärzung und B. eines Silberspiegels ein.

Furoylameisensäurephenylhydrazon, durch Versetzen einer 3%ig. wss. Lsg. der Furoylameisensäure mit kleinem Überschuß von salzsaurem Phenylhydrazin, gel. in k. W.; gelbe, meist büschelförmig angeordnete Nadeln aus w. Bzl.; Ausbeute 90% der Theorie; fängt bei 140° an, sich dunkel zu färben und schm. unter Gasentw. und Braunfärbung gegen 155° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, w. Bzl., w. Chlf., aus dem es sich in mkr. dünnen, vielfach verwachsenen Prismen ausscheidet; ll. in verd. Alkalien; swl. in h. W. — *Furylglykolsäure*, $C_4H_5O \cdot CH(OH) \cdot COOH$, durch Schütteln einer wss. Lsg. von Furoylameisensäure mit 2½%ig. reinem Natriumamalgam unter Eiskühlung; farblose, vielfach büschelförmig vereinigte Prismen durch Lösen in Essigäther, Aufkochen mit Tierkohle und Zusatz von PAe. zum Filtrat; Ausbeute 59% der Theorie; schm. nach vorherigem Sintern unscharf bei 114° (korr.) unter Aufschäumen zu einer dunklen Fl.; ll. in W., A., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., Lg. Die wss. Lsg. reagiert und schmeckt stark sauer; gibt in mäßiger Verdünnung mit $AgNO_3$ keinen Nd.; bei vorsichtigem Zusatz von NH_3 Abscheidung eines farblosen, krystallinen, aus h. W. krystallisierbaren Pulvers. Die mäßig konz. Lsg. wird nicht durch neutrales Bleiacetat, wohl aber durch zweifach basisches Salz gefällt. Calciumsalz, durch Neutralisation der Säure mit $CaCO_3$; äußerst feine Nadelchen; ll. in W., l. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 892—96. 12/4. [15/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Paul Rabe, Über Lepidylamin. Vorliegende Mitteilung schließt sich an die synthetischen Vorverss. im Gebiete der Chinaalkaloide an (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2163; C. 1912. II. 1030). — *Lepidylamin* (γ -Aminomethylchinolin), $C_{10}H_{10}N_2$ (Formel nebenstehend), B. aus γ -Cyanchinolin mit granuliertem



Zn und HCl bei Wasserbadtemp. oder mit Zn-Staub und Eg. und durch Schütteln in 4%ig. HCl mit naszierendem H bei Ggw. von kolloidalem Pd und Gummi arabicum unter einem Überdruck von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre. Fast farblos, Kp_8 172° (F. g. i. D.); färbt sich in Berührung mit Luft rasch violett, l. in W., A. u. Ä. Entsprechend der Natur seiner beiden N-Atome bildet es ein gegen Lackmus neutral reagierendes Monochlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2, HCl$, weißes, krystallinisches Pulver, aus A., F. 206—208° unter Bräunung und Zers., bläut sich an der Luft, spielend l. in W., schwerer in A., unl. in Ä. u. ein sauer reagierendes Dichlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2, 2HCl$, weiße Nadeln, aus starker HCl + A., zers. sich über 250° unter Verkohlungs; sll. in W., swl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1024—25. 12/4. [5/3.] Prag. Lab. f. organ. Chemie d. Dtsch. Techn. Hochschule.)

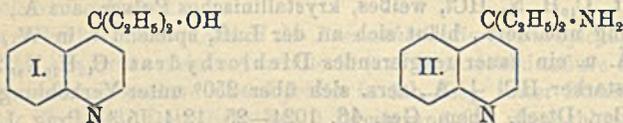
BUSCH.

Paul Rabe und Richard Pasternack, Über γ -Chinolylketone. I. Vf. fanden, daß die Chinolincarbonsäureester zum Aufbau von Ketonen nach GRIGNARD (vgl. REMFRY, DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1007; C. 1908. I. 1705) als Ausgangsmaterial brauchbar sind. Bei Verwendung von Cinchoninsäureester und Phenylmagnesiumbromid entsteht das gewünschte γ -Chinolylphenylketon, das aber nicht identisch ist mit der von REMFRY und DECKER (l. c.) so erhaltenen Verb. — Als geeigneteres Ausgangsmaterial jedoch schienen sich die γ -Cyanchinoline darzubieten (vgl. KAUFMANN etc., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2058; 45. 3090; 46. 57; C. 1911. II. 877; 1912. II. 2103; 1913. I. 628), da die γ -Chinolincarbonsäureester neben den Ketonen, u. zwar in der Regel als Hauptprod., Carbinole liefern. Aber auch die Nitrile geben entsprechende Nebenprodd., indem hier an Stelle der Carbinole Amine auftreten. Weiter findet bei den Cyanchinolinen eine eigentümliche Verdrängungserscheinung statt, indem z. B. aus γ -Cyanchinolin und Äthylmagnesiumjodid in beträchtlicher Menge γ -Äthylchinolin hervorgeht; höchstwahrscheinlich beruht diese Rk. auf 1,4-Addition und Regenerierung des aromatischen Chinolinkerns.

Experimentelles. γ -Chinolylbenzylketon (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2163; C. 1912. II. 1030), konnte bei der Umsetzung von γ -Cyanchinolin mit 2 Mol. Benzylmagnesiumchlorid nicht isoliert werden, dagegen wurde γ -Benzylchinolin ($C_{16}H_{15}N$, erhalten; dickfl., stark lichtbrechendes, gelbstichiges Öl, Kp_{15} 222—223° (Faden bis 170° i. D.); schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Sulfat, ($C_{16}H_{15}N$) \cdot $2H_2SO_4$ + $2H_2O$, weiße, rhombische Krystalle, aus W. + etwas H_2SO_4 , F. lufttrocken 105—108°, wasserfrei 132—133°. — Pikrat: gelbe, schiefwinklige Prismen oder Blättchen, aus A., F. 178°. — Jodmethylat: orange gefärbte Blättchen, F. unscharf 226°. — Gibt beim Erwärmen mit der 3-fachen Menge 40%ig. CH_2O -Lsg. und Oxydation des Reaktionsprod. mit Chromsäure in schwefelsaurer Lsg. γ -Chinolylphenylketon. — 1 Mol. Cinchoninsäureester gibt mit 2 Mol. Phenylmagnesiumbromid γ -Chinolylphenylketon, $C_{16}H_{11}ON$; Kp_{15} 220—224°; aus Ä.-PAe., F. 60°. — Pikrat, $C_{22}H_{14}O_8N_4$: hellgelbe, verfilzte Krystalle, aus A., F. 220°. — Pikrolonat: dunkelgelbe, rhombische Krystalle, aus A., zers. sich bei 174°. — Jodmethylat, $C_{16}H_{11}ON, CH_3J$, orange gefärbte, metallglänzende Blättchen, F. 218° unscharf. — Oxim, salzsaures $C_{16}H_{12}ON_2, HCl$, verfilzte Nadelchen, aus Methylalkohol, F. 256° unter Zers. — Als Nebenprod. bei der Einw. von Phenyl-

magnesiumbromid auf Cinchoninsäureester wurde das von REMFRY und DECKER (l. c.) beschriebene *Chinolyldiphenylcarbinol* isoliert.

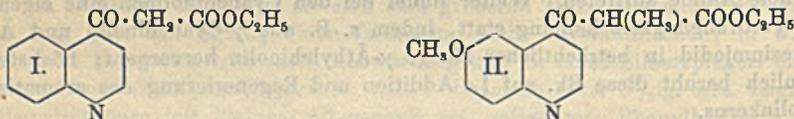
γ -*Chinolyläthylketon*, $C_{12}H_{11}ON$, B. aus Cinchoninsäureester u. Äthylmagnesiumjodid neben Chinolyldiäthylcarbinol oder aus $\frac{3}{10}$ Mol. Cyanchinolin mit $\frac{6}{10}$ Mol. Äthylmagnesiumjodid neben Chinolyldiäthylaminomethan u. γ -Äthylchinolin. — Das γ -Chinolyläthylketon ist ein gelbliches Öl, Kp_{8-9} 163—166° (F. g. i. D.), färbt sich an der Luft allmählich gelbbraun, riecht angenehm; ll. in A., Ä., wl. in Lg., swl. in W. — Acetat: weiße Nadeln, F. 87°, unscharf. — Isonitrosoverb., $C_{12}H_{10}O_2N_2 = (C_6H_5N) \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$, dargestellt mit Äthylnitrit und Natriumäthylat, derbe, weiße Krystalle, aus A., zers. sich bei ca. 220°. — γ -*Chinolyldiäthylcarbinol*, $C_{14}H_{17}ON$ (I.), weiße, glänzende Blättchen, aus A., F. 135°, Kp_{18} 192—198° (F. g.



i. D.). — γ -*Chinolyldiäthylaminomethan*, $C_{14}H_{18}N_2$, weiße Blättchen, aus A., F. 126°; reagiert auf Lackmus alkal., ll. in Mineralsäuren; spaltet bei andauerndem Erhitzen mit starker H_2SO_4 NH_3 ab. — γ -*Äthylchinolin*, $C_{11}H_{11}N$; Kp_{8-9} 143—145° (F. g. i. D.). — Nitrat, aus A., F. 120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1026—32. 12/4. [15/3.] Jena. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Paul Rabe und Richard Pasternack, *Über γ -Chinolyketone. II.* Die in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen γ -Chinolyketone lassen sich auch nach der Methode von CLAISEN aufbauen. — Analog dem von WEIDEL (Monatshefte f. Chemie 17. 401) aus Cinchoninsäureäthylester mit Aceton erhaltenen γ -Chinoloyl-aceton, $C_9H_8N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ [wobei mit *Chinoloyl* der Rest $(C_9H_8N) \cdot CO$ bezeichnet ist] lassen sich die Chinolincarbonsäureester auch mit Estern der allgemeinen Formel $R_1 \cdot CH_2 \cdot COOR_2$ kombinieren.



Experimentelles. γ -*Chinoloylessigsäureäthylester* (I.). B. aus je $\frac{1}{5}$ Mol. Cinchoninsäureester, Essigester und Natriumäthylat in Bzl. bei Wasserbadtemp.; gelbes Öl; gibt ein in A. oder in verd. H_2SO_4 wl., saures Sulfat, $C_{14}H_{13}O_2N$, H_2SO_4 . Gibt mit 25%ig. H_2SO_4 auf sd. Wasserbade das γ -*Chinolylmethylketon*, $C_{11}H_9ON$; Kp_{8} 153—155° (F. g. i. D.); ist kaum gefärbt und geruchlos. — β -[*p*-Methoxy- γ -*chinoloyl*]-*propionsäureäthylester*, B. aus je $\frac{1}{10}$ Mol. Chininsäureester, Propionsäureester und Natriumäthylat in Bzl. auf dem Wasserbade; zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temp., wie der vorige Ester. Bildet nur ein öliges Sulfat. — Pikrat: gelbe Nadeln, aus A., F. 137—138°. — Pikrolonat: orange gefärbte Nadeln, aus A., zers. sich bei ca. 136°. — Gibt beim Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 β -[*p*-Methoxy- γ -*chinoloyl*]-*äthylketon*, $C_{13}H_{13}O_2N$, lichtgelbe Nadeln, aus Lg. (vom $Kp.$ 70—80°), F. 57—58°, ll. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1032—34. 12/4. [19/3.] Prag. Lab. f. Organ. Chemie der Dtsch. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

P. Rona und D. Takahashi, *Beitrag zur Frage nach dem Verhalten des Calciums im Serum*. Vf. untersuchten die Löslichkeit des Calciums in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoff- und der Bicarbonatkonzentration. Nach dem Massenwirkungsgesetz bestehen die Gleichungen:

$$\frac{[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_1 \quad \text{und:} \quad \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = k_2.$$

Der Wert von k_1 wurde im Mittel zu $116 \cdot 10^{-6}$, der von k_2 im Mittel zu 350 gefunden (bei 18°). Aus diesen Daten, wie aus Dialysenverss. ergab sich, daß das Calciumhydrocarbonat im Serum in frei diffusibler Form zugegen ist, und daß es daselbst metastabile, übersättigte Lsgg. bildet. Nach den Ergebnissen der von den Vf. ausgeführten Kompensationsdialyse ist auch die Gesamtmenge der Phosphate als frei diffusibel anzusehen, so daß die Annahme, daß für das nichtdiffusible Calcium hauptsächlich Eiweißcalciumverb. in Betracht kommen, wohl berechtigt erscheint. (Biochem. Ztschr. 49. 370–80. 27/3. [4/2.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urbau.)

RONA.

G. Buglia und A. Costantino, *Gibt es ein desamidierendes Ferment in der Leber von Scyllium catulus?* Formoltitrationen von Leberbrei, der mit und ohne Glykokoll mit und ohne O-Zufuhr bei 17° stehen gelassen war, ergaben keine Wahrscheinlichkeit, daß in der Leber ein desamidierendes Ferment vorhanden ist. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 1178. 22/2. [27/1.] Neapel. Chem. physiol. Abteil. der Zool. Station.)

GUGGENHEIM.

George Ralph Mines, *Über die Summation von Kontraktionen*. Die Tatsache, daß der Kontraktionseffekt bei Tetanisierung eines Skelettmuskels größer ist als die maximale Tension bei einmaliger Reizung durch Induktionsschlag, läßt sich durch die Konzentrationsverhältnisse des H-Ions im kontrahierten Muskel erklären. Infolge der Reizung entwickelt sich S., und diese verursacht Verkürzung des Muskels. Die Wrkg. eines Reizes äußert sich nicht so sehr in einer Veränderung des Säuregrades der Umgebungsflüssigkeit als in einer lokalen Säureproduktion im Muskel. Erfolgt nun ein 2. Reiz, bevor die beim 1. Reiz gebildete S. wegdiffundiert ist, so erfolgt Summation der Kontraktionen. Dies ist bei der tetanischen Reizung des Skelettmuskels der Fall. Beim Herzmuskel ist die refraktäre Phase der Reizwrkg. in der Regel zu groß, um eine Summation der Effekte zu ermöglichen. Verkürzt man jedoch die refraktäre Phase durch gewisse Zustände der Unterernährung, so zeigt sich dasselbe Verhalten wie beim Skelettmuskel. — Unabhängig von dieser lokalisierten Säureproduktion besteht ein Einfluß der H-Ionenkonzentration der Umgebungsflüssigkeit. Jedes Gewebe besitzt ein eigenes Optimum der H⁺-Konzentration. Die Wrkg. des Zusatzes von S. zur Umgebungsflüssigkeit ist verschieden, je nachdem dieser Zusatz eine Annäherung oder Entfernung vom H⁺-Optimum bedeutet. (Journ. of Physiol. 46. 1–27. 3/3. Cambridge Physiol. Lab. u. Neapel. Zool. Station.)

GUGGENHEIM.

A. V. Hill, *Die in den Erholungsprozessen des gereizten Muskels entwickelte Wärme*. Mit einem neuen thermoelektrischen App. (Beschreibung vgl. Original), der Temperaturunterschiede von $\frac{1}{1000000}^\circ$ zu registrieren gestattet, wurde die Wärmeentw. von tetanisch oder durch Induktionsschlag gereizten Froschmuskeln graphisch aufgezeichnet. Es zeigte sich, daß die Wärmeentw. eines in O gereizten

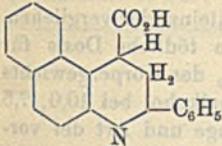
Muskels noch längere Zeit fort dauert, nachdem die Kontraktion vorüber ist. Bei einem ca. 1 Std. in N befindlichen Muskel zeigt sich keine Entw. von Wärme nach der Kontraktion. Die nach der Kontraktion entwickelte Wärme ist mindestens ebenso groß, als die während der Kontraktion entwickelte. Nach einem langen Tetanus (20 Sekunden) wird aller vorhandener O vor der Beendigung des Tetanus verbraucht, und es gibt keine wesentliche nachträgliche Entw. von Wärme. Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß der Sauerstoffverbrauch und die nachträgliche Entw. von W. während der Erholungsprozesse erfolgen, und daß diese Erholungsprozesse des Muskels von der Ggw. des O abhängig sind und nicht in N vor sich gehen können. Im Einklang mit früher (Journ. of Physiol. 44. 466; C. 1912. II. 1477) geäußerten Anschauungen läßt sich annehmen, daß die Prozesse der Muskelkontraktion veranlaßt werden durch die Entw. von Milchsäure aus einer Vorstufe, daß diese Vorstufe der Milchsäure nach der Kontraktion in Ggw. von O unter Verbrauch von O u. Entw. von Wärme wieder aufgebaut wird, und daß die in Abwesenheit von O durch einen gereizten Muskel entw. W. nur vom Abbau der Milchsäurevorstufe herrührt und der Natur nach gleich ist wie die Wärmeproduktion bei Muskelstarre. Nach der Auffassung des Vfs. wird der O in den lebenden Geweben zum Aufbau von Substanzen verwendet, welche, wie der durch Dampfkraft geladene Akkumulator, beträchtliche Mengen freier Energie enthalten, die nach Bedarf wieder entladen werden können. (Journ. of Physiol. 46. 28—80. 3/3. Cambridge Physiol. Labor.) GUGGENHEIM.

N. Zuntz, *Die Beziehungen der Mikroorganismen zur Verdauung.* Besprechung der Wirkungsweise der Mikroorganismen im Verdauungstraktus und ihrer verschiedenen Bedeutung für die Verarbeitung der Kohlenhydrate bei den einzelnen Tierarten. (Die Naturwissenschaften I. 7—11. 3/1. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landw. Hochsch.) FÖRSTER.

Desgrez und Dorléans, *Einfluß einer Aminogruppe auf den arteriellen Blutdruck.* Die früher (S. 947) geäußerte Hypothese über die blutdrucksenkende Wrkg. der Aminogruppe bestätigte sich in Verss. mit Methylamin, Äthylendiamin und Hydrazin. Bei intravenöser Injektion von 0,005—0,01 g *Monomethylamin* pro kg Kaninchen ergab sich eine zwischen 14 und 16 mm Hg variierende Blutdrucksenkung. *Äthylendiamin* zeigte in derselben Dosis eine Senkung von 20—36 mm, *Hydrazin* von 16—18 mm. Erhöht man hingegen die Dosis auf 0,02—0,03 g pro kg, so erfolgt eine Blutdrucksteigerung. Dieses Verhalten kann zur Erklärung der Erscheinungen bei Ptomainvergiftungen u. Autointoxikationen herbeigezogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 823—24. [10/3.*]) GUGGENHEIM.

R. Ciusa und R. Luzzatto, *Über den Einfluß einiger Derivate des Chinolins und des Naphthochinolins auf die Ausscheidung der Harnsäure.* Keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung riefen die folgenden Verbb. hervor. α -*(p)*-Methoxyphenyl- γ -chinolincarbonensäure, α -*(p)*-Dimethylaminophenyl- γ -chinolincarbonensäure und β -Amino- α -phenylchinolin- γ -carbonensäure. Geringe Vermehrung (15—18%) bewirkt die α -*(o)*-Oxyphenyl- β -naphthochinoninsäure, größere (18—27%) ergaben α -*(p)*-Dimethylaminophenyl- β -naphthochinoninsäure, Dihydro- α -phenyl- β -naphthochinolincarbonensäure und α -Phenyl- β -naphthochinolin selbst. Die günstigsten Resultate wurden erzielt mit 2-Phenylchinolincarbonensäure (*Atophan*) und mit α -Phenyl- β -naphthochinolincarbonensäure im Handel als *Diapurin* zu haben. Dabei waren die Vermehrungen nicht konstant (bei *Diapurin* von 30,7—94%), sie wechselten bei den verschiedenen Individuen, ja sogar bei demselben Individuum in den verschiedenen Zeitabschnitten. *Atophan* wirkt stärker, dagegen stellt sich bei Dauerverss. die Anwendung von

Diapurin günstiger. Was endlich den Einfluß der Konstitution auf die physiologische Wrkg. anbelangt, so schreiben Vff. den Hauptanteil daran dem in α -Stellung befindlichen Phenylrest zu, die Anwesenheit einer Methoxyl- oder Aminogruppe in Stellung 6 wird als schädlich, in Stellung 8 als unschädlich empfunden. (Genauerer vgl. Original.) Zum Schluß sprechen Vff. die Ansicht aus, daß das Atophan, bezw. Diapurin als solches im Körper die Hauptwirkung ausübe, d. h. bevor es im Organismus zu Oxyderivaten weiter abgebaut wird, u. daß die so eliminierte Harnsäure aus den Nucleoproteiden der Zellen, bezw. aus den Purinen gebildet werde.

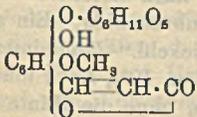


Dihydro- α -phenyl- β -naphthochinoninsäure, $C_{19}H_{15}N$ (s. nebenstehende Formel). B. als Nebenprod. bei der Darst. von α -Phenyl- β -naphthochinonin- γ -carbonsäure (LIEBIGS Ann. 249. 130), wenn diese sich in der Wärme (50–60°) aus dem Reaktionsgemisch abscheidet. Farblose Krystalle, F. 226°; sl.; l. in Alkalihydraten und -carbonaten und in NH_3 , besonders wenn vorher mit A. befeuchtet. Unl. in

verd. SS., reduziert Permanganat in der Kälte. Beim Erwärmen mit Natronkalk entsteht α -Phenyl- β -naphthochinonin (F. 188°). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 305–11. 2/3. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ. und Camerino. Pharmacol. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Giovanni Battista Zanda, *Zur pharmakognostischen Geschichte der Mannaesche*. Daten über das V. und die Verbreitung der Mannaesche und die Gewinnung der Manna. Zur Trennung des Mannits von gleichfalls vorhandenem Fraxin wurde der wss. Extrakt der Fraxinusrinde mit neutralem Pb-Acetat versetzt, filtriert und mit Pb-Subacetat gefällt. Im Filtrat wurde der Mannit durch Wägung oder durch polarimetrische Messung bestimmt. Das Fraxin findet sich in der Pb-Verb. Diese wird mit H_2S zers. Der Rückstand der Zersetzungsflüssigkeit wird mit wenig W. von etwas Gerbsäure befreit, sodann aus A. umkrystallisiert. Die Best. des Fraxins erfolgte nach Hydrolyse mit verd. HCl durch Titration mit FEHLINGScher Lsg. Vff. untersuchte den Mannit- und Fraxingehalt verschiedener Fraxinusarten (F. ornus, F. pendula, F. excelsior) verschiedener Provenienz zu verschiedenen Jahreszeiten. Bei spärlichem Mannitgehalt ist der Fraxingehalt relativ hoch, und umgekehrt. Ältere Stämme, welche bereits Manna geliefert haben, enthalten mehr Mannit als junge, noch nie angeschnittene. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 66–82. 15/1. Genua. Istituto di materia medica e farmacol. sperim.) GUGGENHEIM.

Giovanni Battista Zanda, *Die physiologische Wirkung des Fraxins und dessen Verhalten im Organismus*. Das Fraxin (s. nebenstehend) hat eine geringe physiologische Wirkung. Vom Hund werden 2 g pro kg in der Regel ohne Vergiftungserscheinungen vertragen, auf den Blutdruck u. die Temp. übt es keinen sichtlichen Einfluß aus. Die Hauptmenge wird in den ersten 24 Stdn. im Harn in unverändertem Zustand ausgeschieden. Auch an Mäusen war das Fraxin relativ ungiftig, am Frosch zeigte sich eine leichte Beeinflussung der Herztätigkeit. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 117–21. 1/2. Genua. Istituto di materia medica e farmacol. sperim.) GUGGENH.



W. B. Cannon und Henry Lyman, *Blutdruckherabsetzende Wirkung des Adrenalins*. Die intravenöse Injektion von Adrenalin in kleinen Dosen (0,1–0,5 cem einer Lsg. 1 : 100 000) mit gleichförmiger, geringer Geschwindigkeit (0,02 cem pro Sekunde) verursacht bei Katzen ein Absinken des arteriellen Blutdrucks. Die Wrkg. hängt innerhalb gewisser Grenzen von der Dosis und von der Geschwindig-

keit der Injektion ab. Nach Zerstörung des Gehirns wurde statt einer Herabsetzung eine Steigerung des Blutdrucks als Folge der Injektion von Adrenalin beobachtet. Nach Reizung des Nervus depressor und nach weiterer Herabsetzung des Blutdrucks durch Adrenalininjektion verursachte die weitere Injektion von Adrenalin gleichfalls ein Ansteigen des Blutdrucks. (Amer. Journ. Physiol. 31. 376—98. 1/3. HARVARD Medical School.) HENLE.

Francesco Olivari, *Über die Vergiftungen durch Methylalkohol. Kritisch-experimentelle Mitteilung.* In Verss. an Fröschen, Mäusen und Meerschweinchen wurde die *Toxizität des rohen und des reinen Methylalkohols* miteinander verglichen. Während beim chemisch reinen Methylalkohol die minimale tödliche Dosis für Frösche 16,2‰, für Mäuse 11,5‰, für Meerschweinchen 9,5‰ des Körpergewichts betrug, lagen die entsprechenden Dosen für den sauren Rohalkohol bei 10,0, 7,5 und 6,0‰, für den basischen bei 8,6, 6,8 u. 5,5‰. Die Menge und Art der vorhandenen Verunreinigungen — Aceton, Essigäther, Pyridin, Allylalkohol, Acetaldehyd — ist danach von wesentlichem Einfluß auf die Giftigkeit. — Es wird ein Schema angegeben, nach dem die forensische Unters. von Getränken und Organen, in denen Holzgeist vermutet wird, zu erfolgen hat. Danach werden durch fraktionierte Dest. der Reihe nach die flüchtigen Basen, die flüchtigen SS., die Aldehyde, die Äther, die Alkohole, die äth. Öle bestimmt. Zur Best. der flüchtigen Basen (Pyridin, NH_3 , Amine etc.) wird die Flüssigkeit mit H_3PO_4 angesäuert und destilliert, im Rückstand sind die Salze der Basen enthalten. Das Destillat wird neutralisiert und destilliert; Rückstand: Salze der flüchtigen SS. Im 2. Destillat werden die Aldehyde mit m-Phenylendiaminchlorhydrat fixiert u. abermals destilliert. In diesem Destillat erfolgt die Best. des Acetons und des Methylalkohols; verseift man vorher mit KOH, so erhält man Aufschluß über die Menge der vorhandenen Ester. Schließlich werden die äth. Öle mit Mineralöl (Kp. 140—230°) extrahiert und die höheren Alkohole durch fraktionierte Dest. isoliert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 83—96. 15/1. 97—116. 1/2. Parma. Pharmakolog. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Maass, *Über die Desinfektion der Häute von Rauschbrandkadavern.* Eine 5%ige Lysol- und eine 5%ige Carbolsäurelsg. sind nicht geeignet, Häute von Rauschbrandkadavern zu desinfizieren; sie töten Rauschbrandkeime in Rinderhäuten selbst nach einer Einwirkung von 4 Wochen noch nicht ab. Auch 1‰ HgCl_2 -Lsg. eignet sich als Desinfektionsmittel für rauschbrandinfizierte Häute nicht; sie vernichtet zwar die Rauschbrandkeime innerhalb von 4 Wochen, nach dieser Zeit sind aber die desinfizierten Häute zur technischen Verarbeitung unbrauchbar. Ein geeignetes Desinfektionsmittel für Rauschbrandhäute ist die „Pickelf.“ (kombinierte HCl - NaCl -Lsg.); sie tötet in einer Konzentration von 2% HCl u. 10% NaCl innerhalb von 24 Stdn. alle Rauschbrandkeime in Rinderhäuten ab, ohne die Häute zu schädigen.

Vf. gibt eine Vorschrift für die praktische Desinfektion von Rauschbrandkadavern. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 44. 157—87. März.) PROSKAUER.

A. Behre und K. Frerichs, *Über Wermutwein.* Vf. erörtern, ausgehend von einem Gerichtsurteile, an Hand der gesetzlichen Grundlagen im In- und Auslande, sowie der Erfahrungen, die bei der Unters. von Wermutweinen gemacht worden sind und bei der Herst. von Wermutwein im reellen Verkehre zur Anwendung kommen, und der daraus sich ergebenden Erwartungen und Anforderungen, die an

Wermutwein zu stellen sind, eingehend das Wesen des Wermutweines, insbesondere, welcher Typ bei Wermutwein als der normale anzusehen ist, und wieviel Wein ein Wermutwein mindestens enthalten solle. Auf die Ergebnisse der Unters. von 16 Wermutweinen und die sich daran knüpfende Erörterung sei verwiesen (vgl. TRÜBSBACH, S. 1219). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 429—44. 1/4. [5/2.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

S. Goy, *Über einige amerikanische Milchpulver.* (Vgl. BURR, Milchwirtschaffl. Zentralblatt 7. 118; C. 1911. I. 1234.) 5 Proben zeigten folgende Zus. (‰):

	W.	N-Substanz (N × 6,37)	Fett nach		Milchzucker	Asche	
			RÖSE- GOTTLIEB	SOXHLET			
Vollmilchpulver {	amerikanisch {	4,29	25,16	25,24	24,56	38,99	6,31
		4,91	24,08	29,64	29,20	35,42	5,95
Vollmilchpulver {	deutsch {	3,53	24,78	25,17	22,27	40,27	6,25
		2,83	13,89	—	56,36	29,40	3,52
Milch mit 10% Rahm		2,81	33,51	2,10	2,10	53,43	8,04
Magermilchpulver, amerikanisch							

Beim Anrühren mit k. W. ließ sich keine der Proben zu einer milchähnlichen Fl. aufschwemmen. Die beiden amerikanischen Vollmilchpulver und das Magermilchpulver ließ sich bei 40° mit W. emulgieren, bei ersteren schied sich dabei bald gelbes Butterfett ab. Bei dem Pulver mit Rahmzusatz geschah das Emulgieren bereits bei 35°, wobei sich auch bald Fettbrocken abschieden. Das Fett ist also durch den Trocknungsvorgang deformiert, was natürlich ist, da alle 5 Proben nach dem HATMAKERSchen Verf. hergestellt wurden, bei dem Temp. über 100° angewendet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 445—48. 1/4. [29/1.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

J. Tillmans und A. Splitzgerber, *Über den Salpetersäuregehalt von naturreinen Fruchtsäften, zugleich ein Beitrag zur Fruchtsaftstatistik 1911 und 1912.* Nachdem TILLMANS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 201; C. 1911. II. 1165) in naturreinen, deutschen Weinen Gehalt an HNO₃ nachgewiesen hatte, prüften Vf. daraufhin auch naturreine Fruchtsäfte u. verbanden damit eine Nachprüfung des Verf. von COHN (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 361; C. 1911. II. 1613). Danach konnte mit Hilfe des MÖSLINGERSchen Diphenylaminreagens (nach J. KÖNIG, Die Untersuchung landwirtschaftlicher u. gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin 1906, S. 485) bei Kirschsäften nur ein Zusatz von 5 mg N₂O₅ in 1 l Saft erkannt werden, in Himbeersäften dagegen noch nicht ein Zusatz von 10 mg. Mit dem von TILLMANS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 676; C. 1911. I. 347) angegebenen Diphenylaminreagens waren die Rkk. in den nach COHN (l. c.) erhaltenen Lagg. negativ.

Die weiteren Ergebnisse der Vf. sind, daß die Fruchtsäfte Stoffe enthalten, die die Diphenylaminrk. stören; schon Saccharose- oder Invertzuckerlagg. allein werden dabei braun bis gelb gefärbt, wenn die Rk. nicht unter Kühlung in einer Kältemischung ausgeführt wird. Die Stärke der bei Ggw. von HNO₃ eintretenden Blaufärbung wird in der Kältemischung nicht abgeschwächt. Als brauchbar zur Erzielung einer klaren, zur Ausführung der Rk. geeigneten Fl. erwies sich die schon für Wein (TILLMANS, l. c.) empfohlene Behandlung; es werden 10 ccm Saft mit 0,2 ccm gesättigter NaCl-Lsg. (dieser Zusatz ist unbedingt nötig) versetzt und

mit etwas bis zum Verschwinden etwaiger HNO_3 -Rk. ausgekochter Tierkohle bis fast zur Trockne verdampft. Unter Zusatz von 1 cem Eg. wird mit W. auf 10 cem aufgefüllt, in ein Röhrchen übergeführt u. absitzen gelassen; dies wird bei grober Tierkohle in kurzer Zeit erreicht. Durch starkes Verdünnen einer so hergestellten Lsg. kann man den Einfluß der störend wirkenden Stoffe fast ganz beseitigen, so daß quantitative HNO_3 -Bestst. mit annähernder Genauigkeit möglich sind. Nach diesem Verf. konnten in naturreinen Fruchtsäften geringe Mengen HNO_3 , meist unter 1 mg N_2O_5 in 1 l, festgestellt werden. Bei je 1 Himbeer- und Erdbeersaft wurden 5 mg N_2O_5 in 1 l gefunden, ein Befund, der vielleicht durch ein vom Händler vorgenommene Waschen der Beeren mit HNO_3 -haltigem W. zu erklären ist. Das Auftreten der HNO_3 -Rk. in Fruchtsäften, besonders in Himbeersäften, vermag zwar den Verdacht eines Wasserzusatzes zu bestärken, erlaubt aber nicht, ihn mit Bestimmtheit auszusprechen. — Die chemische Zus. von Fruchtsäften aus den Jahren 1911 und 1912 zeigt ebenso wie früher große Schwankungen; wegen der Einzelheiten der Analysen vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 417—29. 1/4. [31/1.] Frankfurt a/M. Chem.-hyg. Abt. [Abt.-Vorst.: TILLMANS] d. Städt. Hyg. Inst. [Direktor: NEISSER].) RÜHLE.

H. Serger, *Hefe als Nahrungsmittel*. Kurze Übersicht über die Verwendung von Hefe als Nahrungs- und Futtermittel, sowie über die Herst. u. Eigenschaften der verschiedenen Hefeextrakte. (Pharmaz. Ztg. 58. 256—57. 29/3. Braunschweig.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Leon Asher, *Innere Sekretion*. Eine Besprechung der neuesten Resultate, speziell ihrer physiolog. Grundlagen und ihrer Bedeutung für die Pathologie. Die Funktion des Nebennieren- und Hypophysenextraktes wird eingehend geschildert. (Die Naturwissenschaften 1. 33—35. 10/1. Bern.) FÖRSTER.

Fritz Hofmann, *Anästhesie und Anästhetica*. Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zur Herbeiführung der völligen und lokalen Anästhesie und die Auffindung, bezw. Darst. der Anästhetica. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 165—88. [8/3.*] Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

Bruno Kisch, *Untersuchungen über Narkose*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. in den folgenden Sätzen zusammen. Die Wrkg. photodynamisch sensibilisierender Stoffe (Eosin, Methylenblau) auf Kolpidien wird allgemein durch die Kombination mit Narkoticis (A., Ä., Chlf.) bedeutend erhöht. Lediglich A. vermag in einzelnen Fällen, bei kurzer gleichzeitiger Einw. mit Eosin und geringen Konzentrationen eine unbedeutende, sehr kurze Zeit dauernde Abschwächung der Wrkg. desselben zu bedingen. Für Methylenblau konnte etwas Ähnliches nicht festgestellt werden. Bei Kolpidien wird die Narkose durch Belichtung nicht merklich beeinflußt, die toxische Wrkg. der Narkotica tritt hingegen sehr oft im Licht früher auf als in den verdunkelten Kontrollproben. Bei Spirostomum ambiguum wird die Wrkg. der erhöhten O-Spannung durch Belichtung deutlich erhöht, was dafür spricht, daß diese Wrkg. in einer Steigerung des O-Umsatzes der Zellen zu erblicken ist. Diese Licht-O-Vergiftung kann bei frischen empfindlichen Spirostomumkulturen durch Narkotica gehemmt werden. Auch bei Opalina ranarum wird die schädigende Wrkg. erhöhter O-Spannung durch Belichtung verstärkt. Die schädigende Wrkg. des Lichtes auf Opalina ist nur bei Ggw. von O deutlich zu beobachten. Bei Opalina ist die Licht-O-Vergiftung durch Narkotica nicht zu kom-

pensieren. Über den Begriff der „Narkose“ vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 60. 399—456. 20/3. [17/1.] Prag. Physiol. Inst. d. deutschen Univ.)

RONA.

Leo Loeb, C. B. Mc Clury und W. O. Sweek, *Die Behandlung von Krebs beim Menschen durch intravenöse Injektion von kolloidalem Kupfer*. Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur beschreiben die Vff. ihre eigenen Verss. mit kolloidaler Cu-Lsg. nach BREDIG. Jeder Patient bekam täglich eine intravenöse Injektion von durchschnittlich 300—400 ccm der auf Körpertemp. erwärmten Lsg. Wöchentlich wurden 6—7 Injektionen gegeben. Nach den Injektionen war stets eine Temperaturerhöhung auf 38—39° zu bemerken, nach 6 Stdn. war die Temp. wieder normal. Konform mit der Erhöhung der Temp. geht eine Erhöhung der Pulsfrequenz, manchmal konnte eine unregelmäßige Herzrätigkeit beobachtet werden, dauernde Störungen traten jedoch nicht ein. 2—4 Stdn. nach der Injektion war in den Geweben um den Tumoren eine starke Hyperämie zu bemerken, bei offenen Tumoren erfolgt gleichzeitig eine verstärkte Sekretion. Diese Erscheinungen gehen mit der öfteren Wiederholung der Injektionen stetig zurück, um nach ca. 15 Injektionen gänzlich zu verschwinden, gleichzeitig damit auch das Schmerzempfinden. Das kranke Gewebe stirbt ab, resp. wird resorbiert. Bei 2 der behandelten Fälle trat vollständige Heilung ein, bei allen eine erhebliche Besserung. Wegen der Kürze der Beobachtungsdauer sind sichere Schlüsse noch nicht zu ziehen, die erhaltenen Resultate berechtigen aber zu den besten Hoffnungen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 190—93. April. St. Louis. Mo. BARNARD (Free) Skin and Cancer Hospital.)

GRIMME.

F. Prinzing, *Über Meiotagminversuche bei Typhus*. (Vgl. M. ASCOLI u. IZAR, Münch. med. Wehschr. 57. 62. 954; C. 1910. I. 1938. 1939.) Die Verss. des Vfs. bestätigen die von ASCOLI gemachten Angaben nicht. Die Ursachen für die Differenzen in den Resultaten ließen sich nicht auffinden; es müssen also Technizismen sein, die aus der Beschreibung ASCOLIS nicht hervorgehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experm. Therap. I. Tl. 17. 176—80. 15/3. [1/1.] Charlottenburg-Westend. Städt. Krankenhaus.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

J. D. Riedel, A.-G. *Über Tinkturen und Fluidextrakte*. Es werden die DD. und Trockenrückstände einer Reihe von Tinkturen und Fluidextrakten mitgeteilt, die nach der Vorschrift des D.A.B.V. unter Verwendung von gepulverten Drogen bereitet worden waren. Nach der Vorschrift des D.A.B. IV war in der Hauptsache geschnittenes Material zu benutzen. Diese Änderung hat, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, auf den Gehalt der Präparate keinen merklichen Einfluß gehabt. (RIEDEL'S Berichte 1913. 26—29.)

DÜSTERBEHN.

J. D. Riedel, A.-G., *Über den Fettgehalt von Samen Strophanti und die Herstellung von Tinctura Strophanti D.A.B. 5*. Durch Extraktion der zerquetschten Samen mit PAe. wurde ein Fettgehalt von 31,4—32,3% ermittelt. — Es wird empfohlen, bei einer Neubearbeitung des Arzneibuches die Strophantustinktur aus entfetteten Samen herstellen zu lassen. (RIEDEL'S Berichte 1913. 33—34.)

DÜSTERBEHN.

P. Siedler, *Über Insektenpulver*. Im Anschluß an die Mitteilungen von JÜTTNER u. SIEDLER (S. 51) berichtet Vf. über einige neue Ermittlungen über die Kultur, Verfälschungen und Unters. des Dalmatiner Insektenpulvers. Als bestes

Kriterium der Güte des Insektenpulvers bezeichnet Vf. die Best. des Ätherextraktes nach THOMS. Zu empfehlen ist eine Best. der flüchtigen Bestandteile des äther. Extraktes. (RIEDEL'S Berichte 1913. 13—16.) DÜSTERBEHN.

J. D. Riedel, A.-G., *Der Aschengehalt des Insektenpulvers*. Veranlaßt durch eine Mitteilung von WIEBELITZ (Apoth.-Ztg. 27. 688), in welcher Zweifel über die Richtigkeit der Literaturangaben, wonach der Aschegehalt des Insektenpulvers ca. 7% betrage, geäußert werden, gibt Vf. die bei der Analyse von bestem, selbstgemahlenem Insektenpulver erhaltenen Werte wieder. Gefunden wurde ein Aschegehalt von 6,8—8,6%, wovon 0,1—0,2% in verd. HCl unl. war. (RIEDEL'S Berichte 1913. 16.) DÜSTERBEHN.

J. D. Riedel, A.-G., *Eine Verfälschung von Flores Cinae*. Es wird über eine Unterschiebung von santoninfreien Blüten einer anderen Artemisiaart berichtet. — Echte Flores Cinae lieferten bei der Santoninbest. nach KATZ 1,5—2,8% Santonin. (RIEDEL'S Berichte 1913. 32—33.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carlo Gastaldi, *Über die chemische Zusammensetzung eines bemerkenswerten Tellurerzes mit Gold und Silber von Nagyag*. Es handelt sich um das im wesentlichen mit Krennerit übereinstimmende sogenannte *Gelberz*. Nach den Unterss. von SCHRAUF und SCHARIZER hätte das Mineral die Formel $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}$, während das kristallographisch untersuchte Material nach SIPÖCZ u. MYERS auf die Formel $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ führte. Außerdem haben die beiden ersteren viel, die beiden anderen nur wenig Ag gefunden. Vf. erhielt bei zinnweißen Krenneritplättchen 26,36 Ag, 22,90 Au, 2,58 PbO und 46,44 Te. Diese Zahlen bestätigen vollkommen die Angaben von SCHRAUF und SCHARIZER. Unter dem Namen Krennerit sind also, wie schon ZAMBONINI angab, zwei Mineralien zusammengeworfen worden, ein rhombisches von der Zus. AuTe_2 , für das der Name *Krennerit* beibehalten wird, und ein kristallographisch noch unbekanntes von der Zus. AuTe , welches den Namen *Muthmannit* erhalten soll. (Rendic. Accad. sc. fis. e mat. Napoli [3] 17. 24—26; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 20. 15/3. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Carlo Gastaldi, *Über die chemische Zusammensetzung des Goldschmidtit's*. HOBBS zog die Bezeichnung Goldschmidtit (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 7. 357; C. 99. II. 70) auf die Einwürfe PALACHES (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 10. 419; C. 1901. I. 197) hin zurück. Vf. erhielt bei einer sorgfältig durchgeführten Analyse 65,97 Te, 24,25 Au und wenig Eisen, daraus die nicht mit der des *Sylvanits* übereinstimmende Formel $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}_6$. Der Goldschmidtit wäre demnach vom Sylvanit verschieden. Vf. glaubt, daß diese Verschiedenheit in chemischer Beziehung der kristallographischen Übereinstimmung nicht notwendig widersprechen muß. Er macht auch darauf aufmerksam, daß die Verss. von PELLINI und QUERCIGH (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 445; C. 1911. I. 381) eine Formel wie die seinige nicht ergeben haben. (Rendic. Accad. sc. fis. et mat. [3] 17. 22—24; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 20—21. 15/3. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Luigi Colomba, *Einige Beobachtungen über die Struktur des Leucits*. An einem Tuff von Pompeji ließ sich zeigen, daß die Zugehörigkeit eines Leucits zu einem der von KLEIN unterschiedenen Strukturtypen wesentlich von der mehr oder weniger raschen Erkaltung der Krystalle abhängt. Indem 0,3—0,5 mm dicke Kry-

stallplatten photographiert, über die Umwandlungstemp. der lamellaren in die Sektorenstruktur erhitzt und wieder photographiert wurden; ergab sich, daß die Zahl u. Lage der Zwillingslamellen nicht immer, wohl aber deren Orientierung dieselbe bleibt, daß dagegen die Felderteilung niemals eine Modifikation erfährt, Krystalle mit Lamellenstruktur sich also anders verhalten als solche mit Sektoreneinteilung. Je langsamer die Erkaltung war, desto feiner u. regelmäßiger wurden die Lamellen, dagegen war bei rascher Erkaltung das Bestreben bemerkbar, der B. von Sektoren Platz zu machen. Der Sektorentypus ist demnach der stabilere. Durch allseitig gleichmäßigen Druck ließ sich keine Strukturänderung hervorrufen. (Riv. di Min. e Crist. 40. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 34. 15/3. Ref. BAUER.) ETZOLD.

G. Tschernik, *Resultate der chemischen Untersuchung eines Uranminerals von der Insel Borneo*. Schwarze, von Glimmer durchwachsene Krystalle von *Bröggerit*, mit splittrigem Bruch, Härte 5—6, D.¹⁶ 9,057, deutlich radioaktiv, im Kolben wenig Gas und W. entbindend, vor dem Lötrohr unschmelzbar, aber einen dunkeln Stich annehmend. In der Bunsenflamme blau, einmal auch grün. Mit Borax in der Oxydationsflamme gelbes, sich beim Flattern trübendes, in der Reduktionsflamme grünes Glas. Phosphorsalzerle in der Oxydationsflamme grün, beim Erkalten mit gelblichem Stich, in der Reduktionsflamme grün. Chemische Zus. 1, eines anderen Vorkommens (D. 9,01) 2.

	SiO ₂	UO ₃	UO ₂	PbO	ThO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	FeO	Bi ₂ O ₃	H ₂ O	Summe
1.	0,765	40,915	41,195	8,5	5,015	1,565	0,18	0,905	Sp.	0,52	99,56
2.	0,76	41,33	38,71	8,39	5,03	2,61	0,35	1,12	Sp.	0,85	99,15

1. entspricht der Zus.: $4\text{SiO}_2 + 45\text{UO}_3 + 48\text{UO}_2 + 12\text{PbO} + 6\text{ThO}_2 + 2\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 4\text{FeO} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Spuren von (Cu, Bi und Mg)}$, woraus sich folgende Formel ableitet: $12\text{UPb}(\text{O}_6\text{U}) + 6\text{U}_2\text{Th}(\text{O}_6\text{U})_2 + 2\text{U}_3\text{Y}_2(\text{O}_6\text{U})_3 + 6\text{U}_5(\text{O}_6\text{U})_2 + \text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Diese Formel unterscheidet sich vom 4. Gliede an von der BLOMSTRANDSchen. Bei einer Trennung der Metalle der Gadolinit- und Ceritgruppe wurden erhalten 78% Gadolinit- und 22% Ceriterden, entsprechend $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ce}_2\text{O}_3 = 5 : 1$. Unter den Erden der Ceritgruppe sind beteiligt Ce_2O_3 mit 50, La_2O_3 mit 30, Nd_2O_3 mit 7, Pr_2O_3 mit 13%, entsprechend $\text{Ce}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = 8 : 5 : 1 : 2$. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 1203—12; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 23—24. 15/3. Ref. DOSS.) ETZOLD.

S. Kusnezow, *Zur Mineralogie Transbaikaliens*. Im Schlich der an der Boschogtscha, einem rechten Nebenfluß des Gasimur, gelegenen Goldseife wurde die Ggw. von Fe-armem α -*Thorianit* in abgerollten Körnern, zum Teil auch Würfeln festgestellt. Ungefähre Zus.: 74,2 ThO₂, 14,1 UO₂, 6,3 Oxyde der Cermetalle, 3,1 Fe₂O₃, 0,80 SiO₂. — Im Schlich der Kamenskajagoldseife, zur Gruppe der NOWOTWITZKsehen Seifen gehörig, kommt bis zu 17% *Monazit* vor. Zus.:

P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Di ₂ O ₃	ThO ₂	Y ₂ O ₃ + Er ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Summe
27,50	27,10	30,80	2,00	8,20	2,50	1,65	0,75	100,50

(Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 361—66; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 24. 15/3. Ref. DOSS.) ETZOLD.

W. Wernadsky, *Radioaktive Erze in der Erdkruste*. Nach diesem Vortrag kommen für Radiumerze folgende Lagerstättentypen in Betracht: 1. Magmatische Ausscheidungen in s. Eruptivgesteinen. 2. Pegmatitische Gänge, die mindestens in 4 Gruppen zu teilen sind: a) reich an U, Th, P, Nb, [Y], [Ce]; b) reich an Be; c) reich an Li, Cs, Rb; d) reich an Sn. Außer dem primären Thorianit, Uraninit,

Ogenit, Brögerit, Samarskit etc. auch Vork. verschiedener unl. (Kolloide, Nasturano, Gummite) und 1. Umwandlungsprodd. (Sulfate, Phosphate, Carbonate). 3. Gänge von gewöhnlichem konkretionären Typus (Nasturan, sekundäre Phosphate). 4. Ausfüllungen karstähnlicher Hohlräume — besonderer nestartiger Typus (Tjuja-Majun). 5. Zement klastischer Gesteine (Carnotit). 6. Kohlige Substanzen (Kolm). Der Carnotit von Utah u. Ogenit von Madagaskar sind gleichfalls genetisch an kohlige Prodd. gebunden, was in vielen Fällen auch für Va (z. B. Natronit) zutrifft; es liegen hier wohl Adsorptionsvorgänge zugrunde, die zu einer Anreicherung der in sedimentären und detritischen Gesteinen verstreuten Ur- und Va-Verbb. in den kohligen Substanzen führten. 7. Seifen (Monazit und Thorianit). — Das Thorium ist an Massivgesteine und pegmatitische Gänge gebunden, sekundär in Seifen. (Wremennik, Moskau 1912. Heft 1; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 24—25. 15/3. Ref. DOSS.)

ETZOLD.

Charles Moureu, *Untersuchungen über die seltenen Gase der Thermalquellen. Ihre Bedeutung für die Radioaktivität und die Erdphysik.* Zusammenfassende Darst. der früheren Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter (vgl. u. a. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 740; C. 1911. II. 1658) aus den letzten Jahren. (Journ. de Chim. physique 11. 63—152. 28/2. 1913. [Januar 1912.] Höhere Schule der Pharmazie an d. Univ. Paris.)

MEYER.

B. Nasini und C. Porlezza, *Über das Vorkommen natürlicher ozonhaltiger Wässer und Erklärungen für dieses Phänomen. Acqua forte delle Bagnore von Monte Amiata.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 176—97. 24/2. — C. 1913. I. 955.) GRIMME.

Analytische Chemie.

Erich Hesse, *Über die Verwendbarkeit der „Eisenfällung“ zur direkten Keimzählung in Wasserproben. Eine Nachprüfung der von Paul Th. Müller angegebenen neuen Schnellmethode der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* (Vgl. Arch. f. Hyg. 75. 189; C. 1912. II. 1847.) Die auf Eisenfällung und direkter Zählung der im Nd. befindlichen Keime beruhende Methode besitzt nicht den Grad der Sicherheit, der für ein quantit. Verf. gefordert werden muß. Die Fehlerquellen bestehen in erster Linie in der Unmöglichkeit, auch in sehr wohl gelungenen Präparaten eine einigermaßen genaue Zählung der Bakterien vorzunehmen, ferner in häufig nicht zu vermeidenden Schwierigkeiten und Hindernissen der technischen Ausführung und schließlich in der Ungleichmäßigkeit der Fällungsausbeute. Im Mittel von 7 Verss. sind noch 8,5% der in Leitungswasser eingesäten Colibacillen nach einmaliger Fällung in der überstehenden Fl. nachweisbar; nach einer zweimaligen Fällung ist allerdings nur noch ein geringer Bruchteil der Einsaat in der geklärten Fl. aufzufinden gewesen. (Vgl. außerdem E. HESSE, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 522; 70. 310; C. 1912. I. 1405. 1511.)

Das MÜLLERSche Verf. kann niemals als ein voller Ersatz für ein Verf., mit welchem Züchtung der Bakterien verbunden ist, angesehen werden; sie kann jedoch für eine schnelle, orientierende Vorunters. von Wasserproben erfolgreich angewendet werden, da sie es dem Untersucher ermöglicht, sich in etwa 2 Stunden ein ungefähres Bild von dem Keingehalt eines W. zu machen. (Arbb. Kais. Gesundheitsamt 44. 286—99. März.)

PROSKAUER.

Frank Sturdy Sinnatt, *Die Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten.* Es wird ein Verf. angegeben, das unter Verwendung des früher beschriebenen App.

(The Analyst 37. 250; C. 1912. II. 405) die Best. der durch HCl aus Carbonaten entwickelten CO_2 nach PETTENKOFERS Vorgang durch Absorption mittels Barythydratlg. ermöglicht. Eine Vereinfachung der Apparatur tritt ein durch Wegfall eines Absorptionsgefäßes für die Säure, wenn nach MORGAN (Proceedings Chem. Soc. 20. 167; C. 1904. II 476) an Stelle von HCl oder H_2SO_4 Phosphorsäure verwendet wird. Die verwendete Apparatur wird an Hand einer Abbildung beschrieben, und an Beleganalysen die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt. (The Analyst 38. 136—40. April. [5/3.*] Manchester. Chem. Dep. School of Technology.) RÜHLE.

F. W. Richardson und Wm. Keighley Walton, *Ein schnelles und genaues Verfahren zur Bestimmung von Borsäure in Milch und Rahm*. 50 ccm Milch oder 10 g, mit 40 ccm W. verd. Rahm werden mit 5 ccm einer 5%_{ig} Lsg. von CuSO_4 versetzt und einige Sekunden im Kochen erhalten. Dann wird filtriert und das Filter samt Nd. 4- oder 5-mal mit sd. W. ausgewaschen. Im erkalteten Filtrate wird die B_2O_3 unter Verwendung von Glycerin mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert (vgl. nachf. Ref.). (The Analyst 38. 140—41. April. [5/3.*]) RÜHLE.

F. W. Richardson, *Vereinigte Bestimmung von Borsäure und Fett in Rahm*. Der Nd. der Cu-Fällung (vgl. vorst. Ref.), der sämtliches Fett enthält, wird getrocknet u. mit PAe. ausgezogen; das erhaltene Fett muß 3—4 Stdn. im Trockenschranke getrocknet werden. (The Analyst 38. 141—42. April. [5/3.*]) RÜHLE.

Samuel James Manson Auld und Thomas Duncan Mosscrop, *Die Messung der tryptischen Proteinhydrolyse durch Bestimmung des freigemachten Tyrosins*. Bei dem Verf. von BROWN und MILLAR (Journ. Chem. Soc. London 89. 145; C. 1906. I. 1055) hat sich die Anwendung von Stärke und KJ als Indicator nicht bewährt. I. Dafür wurde eine mit HCl angesäuerte 1%_{ig} Lsg. von *Methylviolett* in 70%_{ig} A. verwendet, welche bei Zusatz von NaBrO_3 oder freiem Brom in Ggw. von KBr einen scharfen Farbumschlag von Olivgrün nach tief Blauviolett zeigt. Da die anfangs sehr schnelle Rk. zwischen Tyrosin und Brom, bei welcher auch bei überschüssigem Brom nur *Dibromtyrosin* entsteht, bald sehr langsam wird, kann die Probe auf freies Brom nur erst nach 30 Sekunden als Tüpfelreaktion ausgeführt werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 281—84. Februar. Reading. Univ. College. Department of Agriculture Chem.) FRANZ.

C. F. Muttelet, *Bestimmung des Zuckers in Nahrungsmitteln (Honig, Konfitüren, Gelées, Marmeladen, Sirupen etc.)*. Vf. hat durch exakte Vorverss. folgendes Drehungsvermögen der wichtigsten Zuckerarten festgestellt:

	bei 15°	bei 20°
Saccharose	+66,50°	+66,50°
Glucose	+53,00°	+53,00°
Lävulose	-96,00°	-93,50°
Invertzucker	-21,50°	-20,25°

Unter Benutzung dieser Werte gestaltet sich die Best. der einzelnen Zuckerarten wie folgt: 5—10 g der zu untersuchenden Substanz, die keine anderen reduzierenden oder optisch-aktiven Verbb. enthalten darf, werden in 100 ccm W. gel. (A). 1. Bestimmung des Reduktionsvermögens von A. 10 ccm auffüllen auf 100 ccm (B). Bestimmen des Reduktionsvermögens mit eingestellter FEHLINGScher Lsg. (10 ccm = 0,050 g Invertzucker). Wurden *n* ccm von B zur Reduktion von 10 ccm FEHLINGScher Lsg. verbraucht, so verhalten sich 100 ccm A so, als ob sie

$\frac{0,05 \times 100 \times 100}{n \times 10} g = p g$ Invertzucker enthielten. Da sich der Invertzucker aus $G g$ Glucose u. $L g$ Lävulose zusammensetzt, so ist (1.) $G + L = p$.

2. Bestimmung des Reduktionsvermögens von A nach der Inversion. 10 ccm A werden mit 5 ccm n. HCl invertiert, die Lsg. nach dem Abkühlen mit 5 ccm n. KOH versetzen und auf 100 ccm auffüllen (C). Mit FEHLINGScher Lsg. das Reduktionsvermögen bestimmen. Werden 10 ccm FEHLINGSche Lösung durch m ccm C reduziert, so verhalten sich 100 ccm A so, als ob sie $\frac{0,05 \times 100 \times 100}{m \times 10} g = q g$ Invertzucker enthielten. Die Differenz $(q - p)$ ist gleich

g Invertzucker, entstanden aus der in 100 ccm A enthaltenen Saccharose. Das Gewicht S der Saccharose berechnet sich nach der Formel $S = (q - p) \times 0,95 g$.

3. Bestimmung der Drehung von A bei 20° im 200 mm-Rohr. Die abgelesene Drehung D in Graden ist gleich der Summe der Drehung der Glucose (a) + der Drehung der Lävulose (b) + der Drehung der Saccharose (c). (2) $D = a + b + c$. Da das Gewicht der Saccharose = S bekannt ist, so läßt sich die Drehung von c berechnen nach der Formel: $c = \frac{66,5^\circ \times 2}{100} \times S = 1,33 S$. Daraus folgt (3) $D - c = a + b = d$. Zur Best. der Werte $G =$ Glucose und $L =$ Lävulose ergeben sich somit die Gleichungen: (1) $G + L = p$ u. (3) $a + b = d$. Durch Einsetzung der Drehungswerte für Glucose und Lävulose ergibt sich:

$$a = +53^\circ \times \frac{2G}{100} = +1,06^\circ \times G; \quad b = -93,5^\circ \times \frac{2L}{100} = -1,87^\circ \times L.$$

Diese Werte in die Gleichung (3) übertragen, ergeben $1,06 \times G - 1,87 \times L = d$ oder $G = \frac{d + 1,87 \times L}{1,06}$ und diesen Wert in (1) eingesetzt $\frac{d + 1,87 \times L}{1,06}$

$$+ L = p, \text{ woraus folgt: } L = \frac{1,06 \times p - d}{2,93} g \text{ und } G = (p - L) g.$$

Bei den vorbeschriebenen Bestst. ist folgendes zu beobachten: Ist der Wert für d negativ, so ist zur Berechnung von L der Ansatz:

$$L = \frac{(1,06 \times p) - (-d)}{2,93} = \frac{(1,06 \times p) + d}{2,93}$$

Die angegebenen Drehungen sind in Kreisgraden ausgedrückt. Bei Benutzung eines Saccharimeters hat eine Umrechnung derselben stattzufinden durch Multiplikation mit 0,2167. — Die Best. der einzelnen Zuckerarten läßt sich nun wie folgt ausführen: Gegeben sei eine Lsg. A , die in 100 ccm 5–10 g Saccharose + Glucose + Lävulose enthält. 1. Best. des Reduktionsvermögens von A , berechnen als Invertzucker. $p = g$ Invertzucker in 100 ccm A . — 2. Best. des Reduktionsvermögens von A nach der Inversion, berechnen als Invertzucker. $q = g$ Invertzucker in 100 ccm A nach der Inversion. — 3. Best. der Drehung von A . $D =$ Grade Drehung bei 20° im 200 mm-Rohr. Ist somit p, q u. D bekannt, so beträgt das Gewicht S der Saccharose $S = 0,95 (p - q) g$, woraus sich für die in der Lsg. enthaltene Saccharose c als Drehung ergibt: $c = 1,33 \times S$. Die Summe der Gewichte, $G =$ Glucose u. $L =$ Lävulose, $G + L = p$, entspricht der Drehung $d = D - c$, woraus sich für L der Wert: $\frac{1,06 \times p - d}{2,93} g$ u. für $G = (p - L) g$

berechnet. Sind so die Werte S, G u. L der Lsg. ermittelt, so läßt sich unschwer der %-Gehalt des Ausgangsmaterials berechnen. (Ann. des Falsifications 6. 138 bis 143. März. Paris. Lab. Central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

A. Augnet, Bestimmung von Stärke und Dextrin in Dragées und ähnlichen Zubereitungen. Durch Gesetz vom 19/12. 1910 ist der Höchstgehalt des Zuckerüberzuges von Dragées etc. an Stärke oder Dextrin auf 4% des Überzuges festgesetzt. Ein Mehr ist zu deklarieren. Vf. gibt nachstehenden Analysengang zur Feststellung des Gehaltes an Stärke und Dextrin. 1. Herstellung der Probe. 2—3 Dragées (je nach der Dicke) werden auf Schmirgelpapier mit einer starken Holzraspel abgerieben unter Vermeidung der Verletzung des inneren Kernes. Jedes Dragée liefert ca. 1 g Zuckermasse. 2. Qualitative Vorprüfung. 0,1 g der feingepulverten M. werden in einem Probierrohre mit 10 ccm W. kräftig durchgeschüttelt. 5 Min. absetzen lassen. Enthält die M. nur einen Zusatz von Dextrin oder Spuren Stärke, so ist kein Nd. zu bemerken. Andernfalls hat man folgende Anhaltspunkte für den Stärkegehalt: Stärke unter 4%: ganz geringen Nd., klare Fl. — 4—10% Stärke: geringen Nd., trübe Fl. — Über 10% Stärke: merklichen Nd., undurchsichtige Fl. — Zugeben von 5 Tropfen einer Lsg. von je 2,5 g Jod + KJ in 1000 ccm W. ohne Schütteln. Beträgt der Gehalt an Stärke u. Dextrin mehr wie 10%, so tritt sofort die charakteristische Färbung auf, die sich schnell durch die ganze Fl. verbreitet. Bei einem Gehalte unter 10% zeigen sich zunächst Farbstreifen, erst allmählich verfärbt sich die ganze Fl. Bei Anwesenheit von Dextrin ist die Färbung rotviolett, bei Stärke graublau bis dunkelblau. — Sehr gute Anhaltspunkte bietet auch die mkr. Prüfung. Enthält die Probe keine Stärke, sondern Dextrin, so wird man u. Mkr. reichlich deformierte Stärkekörner finden.

3. Quantitative Bestimmung von Stärke und Dextrin. 1. Einwägen von genau 0,5 g der feingepulverten M. in einen 100/110 Meßkolben, nach Zusatz von 50 ccm W. u. 1 ccm HCl (22%) bis zur Lsg. schütteln, auf 100 ccm auffüllen und mit eingesenktem Thermometer $\frac{1}{4}$ Stde. bei ca. 70° invertieren, dann unter fließendem W. auf 15—17° abkühlen, zugeben von 1 ccm NaOH (36 Bé.), auffüllen auf 110 ccm und kräftig umschütteln. Best. des Zuckers mit FEHLINGScher Lsg. (10 ccm = 0,050 g Invertzucker). Wurden zur Reduktion von 10 ccm FEHLINGScher Lsg. n ccm Lsg. verbraucht, so berechnet sich der Gehalt an Saccharose S

in 100 g Überzugsmasse zu $\frac{1100}{n}$. 2. Einwägen von genau 0,5 g M. in einen

250 ccm-Erlenmeyerkolben, nach Zugeben von 50 ccm W. + 0,5 ccm HCl (22%) im Autoklaven $\frac{1}{2}$ Stde. (wenn die Vorprobe weniger als 10% Stärke ergeben hat, sonst 1 Stde.) unter Verschließen mit Filtrierpapier auf 110° erhitzen. Schnell abkühlen, Lsg. in einen 100 ccm-Meßkolben überspülen, 0,5 ccm NaOH (36 Bé.) zugeben u. auf 100 ccm auffüllen. Ist die Lsg. trübe, wird mit Tierkohle entfärbt. Unter Anwendung von 10 ccm FEHLINGScher Lsg. Zucker bestimmen. Wurden n' ccm Zuckerlsg. verbraucht, so berechnet sich der Gehalt S' an Saccharose + Stärke + Dextrin in 100 g Überzugsmasse zu $\frac{1000}{n'}$. Die Differenz ($S' - S$) \times

0,9 = Stärke oder Dextrin oder Stärke + Dextrin. — Auf Grund der qualitativen Vorprüfung läßt sich leicht ein Schluß auf die Mengenverhältnisse von Stärke und Dextrin untereinander machen, doch gibt man das Resultat am besten an als % Stärke + Dextrin. Die Brauchbarkeit der Methode wird an zahlreichen Beispielen gezeigt. (Ann. des Falsifications 6. 143—47. März. Brest. Städt. Unters.-Amt.)

GRIMME.

L. Vuafart, Untersuchung von verdorbener Milch. Mit Bezugnahme auf die Arbeiten von KLING (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1050; C. 1909. I. 2021) u. von RONNET (Ann. des Falsifications 4. 557; C. 1912. I. 287) berichtet Vf. über seine Verss. zur Unters. von verdorbener Milch. Die größte Schwierigkeit liegt in der quantitativen Extraktion des Fettes aus dem Koagulum. Vf. verfährt wie folgt: Das durch eine Extraktionshülse von SCHLEICHER und SCHÜLL abfiltrierte

Koagulum wird mit der Hülse bei 100—105° vollständig getrocknet. 2 Stdn. mit Ä. extrahieren, Extraktion unterbrechen, Koagulum ohne zu trocknen im Mörser zerreiben, in die Patrone zurückgeben und nochmals 1—2 Stdn. extrahieren. Zur Best. der Eiweißstoffe dampft man 250 ccm des klaren Serums in einem 800 ccm-Kolben unter beständigem Umschwenken über freier Flamme bis zur Sirupkonsistenz ab, gibt 150 ccm H_2SO_4 u. genügend Hg hinzu, erhitzt vorsichtig bis zur beginnenden Klärung, läßt abkühlen, gibt das fettfreie Koagulum + Patrone hinzu und beendet unter vorsichtigem Erhitzen den Aufschluß. Im Gegensatz zu KLING, welcher die Berechnung auf 1033 g = 1 l Milch macht u. als Minimum 32 g Fett u. 33 g Eiweiß annimmt, benutzt Vf. konform mit RONNET für Milchproben aus dem Norden Frankreichs die Werte 1030 g = 1 l Milch und 30 g Fett, resp. 29 g Eiweiß. (Ann. des Falsifications 6. 148—49. März. Arras. Städt. Unters.-Amt.)

GRIMME.

W. C. de Graaf und A. Schaap, *Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Eiweißstoffe der Milch*. Die Vf. haben die Arbeiten von STEINEGGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 659; C. 1906. I. 286) u. von DROOP RICHMOND (The Analyst 36. 9; C. 1911. I. 1159) über die Best. der Eiweißstoffe der Milch aus der Aldehydzahl einer genauen Nachprüfung unterzogen u. kommen zu einer guten Übereinstimmung mit STEINEGGER. Zur Berechnung des N-Gehaltes aus der Aldehydzahl dient die Multiplikation mit dem Faktor 0,0777 (STEINEGGER 0,0762, RICHMOND 0,0672), für den Eiweißgehalt der Faktor 0,495 (STEINEGGER 0,485, RICHMOND 0,429). Für Frauenmilch sind die betreffenden Faktoren 0,0693, resp. 0,443. Verdünnen mit W. verändert die Aldehydzahl nicht, ebenso auch nicht die künstliche Vergrößerung des Säuregehaltes durch Zusatz von Milchsäure. Säuert die Milch natürlich unter Einfluß von Mikroorganismen, so steigt die Aldehydzahl, wahrscheinlich infolge Spaltung der Eiweißverb. (Ann. des Falsifications 6. 149 bis 157. März. Leyden. Pharm. Lab. der Univ.)

GRIMME.

Tomistocle Jona, *Über einige Peroxydasereaktionen der Milch*. 1. Peroxydaserkk. mit konservierter Milch. Zum Vers. diente rohe u. gekochte Milch, die mit den verschiedenen Konservierungsmitteln versetzt war. Die Guajacolrk. wurde ausgeführt durch Versetzen einer Mischung aus 5 ccm Milch + 1 ccm Guajacolsg. (1%) mit 1—2 Tropfen H_2O_2 (0,5%), die p-Phenylendiaminrk. durch Versetzen einer Mischung von 5 ccm Milch + 2 Tropfen wss. p-Phenylendiaminlg. (ca. 2%) mit 1—2 Tropfen H_2O_2 (0,5%). Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die eingetretenen Färbungen:

Konserviert mit	Rohe Milch			
	I. H_2O_2		II. H_2O_2	
	Guajacol	p-Phenylendiamin	Guajacol	p-Phenylendiamin
Borax 1%	orange	violett	orange	violett
Borsäure 1%	"	blau	"	blau
Salicylsäure 0,2%	"	"	"	"
Benzoesäure 0,2%	"	"	"	"
$NaHCO_3$ 1%	"	violett	"	violett
$HgCl_2$ 0,1%	"	blau	"	blau
Alkoh. Phenollösung	"	"	"	"
Ammoniak. $CuSO_4$ -Lsg. 0,45%	braun	"	braun	"

Konserviert mit	Gekochte Milch			
	I. H_2O_2		II. H_2O_2	
	Guajacol	p-Phenylendiamin	Guajacol	p-Phenylendiamin
Borax 1%	keine Färbung		keine Färbung	
Borsäure 1%	"	"	"	"
Salicylsäure 0,2%	"	"	"	"
Benzoesäure 0,2%	"	"	"	"
$NaHCO_3$ 1%	"	"	"	"
$HgCl_2$ 0,1%	"	"	"	"
Alkoh. Phenollösung	"	"	"	"
Ammoniak. $CuSO_4$ -Lsg. 0,45%	braun	blau	bräun	blau

Kolonne I. zu Beginn des Vers., Kolonne II. nach 24-stünd. Stehen bei 15°. Die Peroxydaserk. zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch wird also von keinem der benutzten Konservierungsmittel beeinflusst. Als Konservierungsmittel ungeeignet erwies sich die ammoniakalische $CuSO_4$ -Lsg. Rohe Milch, die lange Zeit bei -10° aufbewahrt war, gab tadellos die Rk. — 2. Temp. der Auf-

Tabelle I. Verss. mit H_2O_2 + p-Phenylendiamin:

Höhe und Dauer der Erhitzung	Reine Milch	Milch konserviert mit				
		H_2BO_3 1%	Benzoesäure 0,2%	Salicylsäure 0,2%	$HgCl_2$ 0,3%	$NaHCO_3$ 1%
17—66° in 30'	tiefblau	tiefblau	blau	hellblau	sehr hellblau	rosa
66—68° in 30'		"	"	"	"	hellrosa
17—66° in 40'	"	"	"	"	"	"
66—68° in 25'	"	"	"	"	"	"
17—68° in 30'	"	"	"	"	"	"
68—70° in 30'	"	"	"	"	"	"
17—68° in 30'	"	"	hellblau	sehr hellblau	fast farblos	farblos
68—70° in 60'	"	"	hellblau	sehr hellblau	fast farblos	farblos
17—69° in 40'	blau	hellblau	sehr hellblau	fast farblos	farblos	"
69—71° in 15'	"	hellblau	sehr hellblau	fast farblos	farblos	"
17—69° in 60'	"	sehr hellblau	fast farblos	farblos	"	"
69—71° in 15'	"	sehr hellblau	fast farblos	farblos	"	"
17—71° in 40'	"	"	"	"	"	"
71—73° in 15'	"	"	"	"	"	"

Tabelle II. Versuch mit H_2O_2 + Guajacol:

17—66° in 30'	rosa	rosa	hellrosa	sehr hellrosa	sehr hellrosa	tiefrosa
66—68° in 30'	"	"	"	fast farblos	farblos	rosa
17—66° in 40'	"	"	"	"	"	"
66—68° in 25'	"	"	sehr hellrosa	"	"	hellrosa
17—68° in 30'	"	"	"	"	"	"
68—70° in 30'	"	"	"	"	"	"
17—68° in 30'	hellrosa	hellrosa	"	farblos	"	farblos
68—70° in 60'	sehr hellrosa	farblos	farblos	"	"	"
17—69° in 40'	"	"	"	"	"	"
69—71° in 15'	"	"	"	"	"	"
17—69° in 60'	"	"	"	"	"	"
69—71° in 20'	"	"	"	"	"	"
17—71° in 40'	farblos	"	"	"	"	"
71—73° in 15'	"	"	"	"	"	"

hebung der Peroxydaserk. und Einfluß der Erhitzungsdauer. Die Tabellen I. u. II. geben den Einfluß der Höhe und der Dauer der Erhitzung auf den Ausfall der Rk. mit konservierter Milch wieder. Zur besseren Kennzeichnung der Unterschiede wurde mit stark verd. Milch (3 ccm Wasser + 5 Tropfen Milch) gearbeitet.

Die zugesetzten Konservierungsmittel beeinflussen die Peroxydaserk. insofern beim Erhitzen, daß dieselbe schon früher wie sonst aufgehoben wird. Den stärksten Einfluß übten Salicylsäure u. HgCl_2 aus. — 3. Wrkg. der Homogenisierung nach FROUIN (vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 16. 454; C. 1912. I. 445). Nach FROUIN homogenisierte Milch gibt die Rkk. mit p-Phenylendiamin und Guajacol nicht mehr oder mit einem Überschuße des Reagenses nur sehr schwach. Vf. führt dies nicht so sehr auf das zur Homogenisierung zugesetzte Saponin als vielmehr auf den NH_3 -Zusatz zurück. — 4. Best. des Alters der Milch mittels der Peroxydaserk. Bekanntlich besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Alter der Milch und ihrem Säuregehalte einerseits und dem Ausfall der Peroxydaserk. andererseits, die durch steigende S. verringert wird. Jedoch lassen sich aus dem Ausfall der Rk. keine bestimmten Schlüsse auf das Alter der Milch schließen. Künstlicher Säurezusatz beeinflusst die Rk. verschieden: Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure zerstören die Rk. mit p-Phenylendiamin, während die Guajacolrk. auch in starker Konzentration der S. bestehen bleibt; Oxalsäure, HNO_3 , HCl und H_2SO_4 beeinflussen beide Rkk. sehr ungünstig. Die natürlich entstandene S. schadet weniger. — 5. Peroxydase und oxydierende Substanzen. Die Peroxydaserk. ist nicht gebunden an den Zusatz von oxydierenden Substanzen, welche den aktiven O aus der Gruppe $-\text{O}\cdot\text{O}-$ abspalten, jedoch sind zur Klärung dieser Tatsache noch eingehende Verss. nötig. — In einem Anhang schildert Vf. seine Verss. mit der Rk. von GAUCHER (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 146; C. 1908. I. 1906), beruhend auf der Entfärbung von frischer Hämatinlsg. durch gekochte Milch. Vf. fand, daß gekochte Milch, die das Reagens in 6 Min. entfärbt, auf Zusatz von 20% roher Milch in 25 Min. sich noch nicht entfärbte. Auf Zusatz von 40% roher Milch trat überhaupt keine Entfärbung mehr ein, die Mischung verhielt sich wie rohe Milch. Eine rohe Milch, die 0,2% neutrales Formalin (38%) enthielt, entfärbte sofort Hämatin. Dasselbe bewirken Spuren von H_2S . Wurde dagegen gekochte Milch, die das Rk. nach 6 Min. entfärbte, mit 1% H_2O_2 (3%) versetzt, so trat auch innerhalb 20 Min. keine vollständige Entfärbung ein. Wurde die Rk. ca. 20 Stdn. nach dem Zusatze des H_2O_2 gemacht, so trat innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden überhaupt keine Entfärbung ein. Auch Kaliumbichromat (0,1%) u. HgCl_2 (0,3%) verhindern die Rk. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 122—30. März. [30/1.] Pavia. Chem.-pharm. u. toxikol. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) GRIMME.

Hans Wolf, *Über die Prüfung von Terpentinöl nach dem D. A.-B. V.* Vf. unterzieht die Prüfungsvorschrift des Oleum Terebinthinae und des Oleum Terebinthinae rectificatum im D. A.-B. V. einer Kritik und schlägt zur besseren Charakterisierung einige Abänderungen vor. Die Best. der Löslichkeit in A. (Petroleumnachweis) kann durch eine einfache abgekürzte Best. der Bromzahl ersetzt werden. 50 ccm einer 5,60 g KBr und 20,0 g KBrO_3 im Liter enthaltenden Lsg. werden mit 10 ccm einer Auflösung von 2,0 g Terpentinöl in 50 ccm Bzn. überschichtet und mit 30 ccm verd. H_2SO_4 geschüttelt; bei reinem Terpentinöl ist die Benzinschicht nach dem Absitzen farblos, bei Benzinzusatz bleibt das Bzn. durch gel. Brom gefärbt. Empfehlenswert ist eine Prüfung auf Kienöl: 5 ccm Terpentinöl werden mit einer Lsg. von 0,5 g Natrium sulfurosum in 5 ccm H_2O überschichtet und mit 20 Tropfen verd. H_2SO_4 umgeschüttelt; Grünfärbung der oberen Schicht deutet auf Verfälschung mit Kienöl. Die Grenzen des spezifischen Gewichts

können auf 0,863—0,870 (bei 15°) beschränkt werden, während die Siedegrenze (155—162°) um einige Grade erweitert werden kann. (Pharmaz. Ztg. 58. 288—89. Berlin. Chem. Lab. Dr. HERZFELD.) ELLMER.

E. Newton Harvey, *Kritik der Indicatormethode zur Bestimmung der Permeabilität von Zellen für Alkalien*. Gesättigte wss. Lsgg. von Hühereiweiß wurden mit Neutralrot gefärbt u. in Kollodiumröhrchen eingebracht; die Röhrchen wurden in $\frac{1}{1000}$ -n. NH_4OH und in $\frac{1}{1000}$ -n. NaOH eingebracht, und es wurde die Geschwindigkeit des Eindringens des NH_4OH u. der NaOH in die Eiweißlsgg. beobachtet. Weitere Verss. wurden in der Weise angestellt, daß man der Eiweißlsg. Stärkekörnchen, Lecithin, Caseinogen, Vitellin, Globulin und ähnliche Substanzen setzte. Der Farbumschlag von Rot in Gelb erfolgte in allen Fällen unter der Einw. von NH_4OH eben so schnell wie unter der Einw. von NaOH . — Durch Auflösen von Lecithin in verschiedenen Lösungsmitteln u. Schütteln dieser Lsgg. mit verd. Hühnerweißlsg. unter Zusatz von Neutralrot wurden ferner farbige Lecithinkügelchen von ca. 0,1 mm Durchmesser bereitet, und es wurde das Verhalten derselben gegenüber verd. NaOH u. NH_3 untersucht. War das für das Lecithin verwandte Lösungsmittel Bzl., Xylol, Toluol, Terpentin, CS_2 oder CCl_4 , so drang NH_3 sofort in die Kügelchen ein, NaOH aber nicht. War das Lösungsmittel für Lecithin Äther, Essigester, Äthylbutyrat, -propionat oder -valerat, so bildeten sich keine widerstandsfähigen Eiweißhäutchen an der Oberfläche der Lecithinkügelchen, und die Entfärbung wurde durch NH_3 eben so schnell bewirkt wie durch NaOH . — Die Verss. lassen den Schluß zu, daß Neutralrot auch bei Ggw. von Proteinen oder von Lecithin gegen NH_3 ebenso empfindlich ist wie gegen NaOH , und daß die Indicatormethode für den Nachweis von Alkali innerhalb der Zelle durchaus geeignet ist. (Amer. Journ. Physiol. 31. 335—42. 1/3. Princeton University.) HENLE.

Technische Chemie.

Gärtner, Lepsius und Hofer, *Gutachten des Reichsgesundheitsrats, betreffend die Verunreinigung der großen Röder durch die Abwässer der Cellulosefabrik von Kübler und Niethammer in Gröditz in Sachsen*. Das Gutachten schildert die Lage u. den Betrieb der Fabrik, die Entstehung, Menge u. Beschaffenheit der Gröditzter Abwässer, die Wasserführung des Röderflusses und die beklagten Schädigungen (Fischerei, Beeinträchtigung des Gemeingebrauches des Flußwassers für Landwirtschaft u. Fabrikbetriebe, Brunnenverschlechterung, Luftverschlechterung und ekel-erregende Beschaffenheit des Flußwassers), es kommt auf die Ursachen der Mißstände u. deren Beurteilung u. bespricht die bereits getroffenen u. die weiteren in Betracht kommenden Abhilfemaßnahmen.

Die Cellulosefabrik von KÜBLER u. NIETHAMMER arbeitet nach dem MITSCHERLICH'schen Sulfitverf. und läßt die Ablaugen und Waschwässer von etwa 20000 kg lufttrockener Cellulose nach einer im wesentlichen nur mechanischen Reinigung in die große Röder abfließen. Diese führt 0,4—4,5 sek./cbm W. u. mündet 12—13 km unterhalb Gröditz in die schwarze Elster, deren Wasserführung zwischen 4 und 12 sek./cbm schwankt. Die Mißstände sind zurückzuführen a. auf die große Menge org. Verbb. des Abwassers, die, da sie schwefelhaltig sind, unter Schwefelabscheidungen und B. von H_2S in Zers. übergehen und außerdem bei eingetretener Verdünnung durch Flußwasser namentlich im Winter Anlaß zu massenhafter B. von Abwasserpilzen geben. Die Pilze fallen ihrerseits wieder der Fäulnis anheim; b. auf die SO_2 in den Abwässern der Cellulosefabrik. Den Übelständen sucht die Fabrik durch Entsäuerung der Kocherablaugen mittels Rieselumg über Kalksteine, durch

Abfangen der Abwasserpilze in einem von einem Teil der Röder durchflossenen Schlängelteiche, in denen eine Anzahl von Birkenruten eingehängt, ist und durch zeitweise Beschränkung der Einleitung der Ablagen in die Röder entgegenzuwirken. In zufriedenstellender Weise erfolgt einstweilen nur die Beseitigung der schwebenden Zellstoffasern aus den Abwässern. In Zeiten mit knapper Wasserführung bestehen die beklagten Übelstände z. Tl. tatsächlich, z. Tl. ist ihr zeitweises Auftreten sehr wahrscheinlich. Als unbegründet wird die Behauptung bezeichnet, daß die Brunnen durch das Röderwasser geschädigt werden.

Eine Beseitigung der Kocherablagen auf anderem Wege, als durch das Ableiten in den Fluß, z. B. durch Verwertung zur Herst. von Klebstoffen, Gerbereistoffen, Farbstoffen, Futtermitteln, Düngemitteln oder Brennstoffen ist bisher praktisch noch nicht in einem solchen Maße gelungen, daß eines oder das andere dieser Verf. genügen könnte, um die Ablagen der Fabrik völlig zu beseitigen. Auch die Herst. von A. kann unter den derzeitigen Verhältnissen als ein hierzu geeignetes Verf. nicht angesehen werden; außerdem kann das Verrieseln der gesamten Ablagen im vorliegenden Falle nicht in Frage kommen. Unter den Maßregeln, die unter den jetzigen Verhältnissen vorgeschlagen werden, befindet sich u. a. die Beseitigung der vorhandenen Mühlstauung u. die Begradigung der Röder, um ein besseres Gefälle zu erzielen, regelmäßige Räumung der Röder, zweckmäßiges Einfließenlassen der Kocherablagen und Spülwässer. Es wird der Vers. empfohlen, die Kocherablagen und ersten Spülwässer nach vorangegangener annähernder Neutralisation mittels Kalkmilch stoßweise innerhalb längstens einer Stunde während der kühlen Jahreszeit abzulassen. Die Waschwässer und zweiten Spülwässer laufen in den Schlängelteich ab. In gleicher Weise ist zu verfahren bei Mittelwasser zur Sommerszeit. Bei einem unter Niedrigwasser liegenden Wasserstand (Abflußmenge von weniger als 1,1 sek./cbm dürfen die Kocherablagen u. ersten Spülwässer während der warmen Jahreszeit nicht eingeleitet werden.

Sollten trotz der angegebenen Maßnahmen die Übelstände fort dauern, so ist die Abführung der Ablagen u. ersten Spülwässer zu verbieten. Als Beseitigungsmittel für diese beiden Wasserarten kämen dann in Betracht deren Verwendung als Staubbindemittel auf den Straßen oder ihre Verrieselung nach entsprechender Verdünnung oder ihre Eindampfung. Nötigenfalls müssen je nach Lage der Verhältnisse ein oder mehrere Kocher außer Betrieb gestellt werden, oder es muß die Fabrik zeitweise überhaupt still gelegt werden. (Arbeiten a. d. kais. Gesundh.-Amt 44. 188—226. März. Jena, Berlin, München. PROSKAUER.

K. B. Lehmann, Keller und Spitta, Gutachten des Reichsgesundheitsrats, betreffend die Abwässerbeseitigung der Stadt Offenbach a. M. Das Gutachten liefert zunächst eine Übersicht über die dem Main auf seinem Unterlaufe zufließenden wichtigeren Abwässer aus städtischen Kanälen und aus gewerblichen und industriellen Betrieben. Es erörtert dann die gegen die Verunreinigung des Mains auf seinem Unterlaufe vorgebrachten Beschwerden u. die bisherige Beurteilung der Verunreinigung des Flußlaufes durch die Abwässer der Stadt Offenbach und teilt die eigenen Unterss. des Berichterstatters (K. B. LEHMANN, Würzburg) mit. Es kommen im Anschluß die einzelnen für die Beurteilung der Verunreinigung des Maines bei Offenbach wichtigeren industriellen Abwässer hinsichtlich Menge und Beschaffenheit, sowie die Beurteilung des Mainwassers in seiner jetzigen Beschaffenheit als Gebrauchswasser u. die bautechnischen Verhältnissen der Stadt Offenbach zur Sprache. Schließlich werden die Mittel zur Besserung der Zustände erörtert.

Vff. erklären die bisherige Entwässerung von Offenbach als unzureichend. Die Verunreinigung des Mainstromes oberhalb Frankfurt a. M. hat einen so bedenklichen Grad erreicht, daß die Brauchbarkeit des Mainwassers in seinem jetzigen Zustande

als Bade- und Fischwasser stark vermindert ist; das Mainwasser belästigt die Anlieger außerdem gelegentlich durch widerlichen Geruch. Die Ursache für die Verschlechterung des Flußwassers liegt hauptsächlich in einem starken Schwund des im W. gel. O, in der Ablagerung und Ausscheidung ungel. Schmutzstoffe auf der Flußsohle u. einer hierdurch bewirkten starken Verschlammung des Flußschlauchs. Als hygienisch minder bedenklich sind die häufig beobachteten Verfabungen des Mainwassers durch Abwässer aus Farbwerken anzusehen. Als Maßnahmen werden u. a. angegeben die Kanalisation Offenbachs in der Weise, daß eine Ablagerung von Unratstoffen in den Kanalleitungen nicht stattfinden kann. Nach Möglichkeit sind sämtliche Abwässer, häusliche wie industrielle — letztere nach geeigneter Vorbehandlung und mit Ausschluß der Kühlkondenswässer — zusammenzufassen, zu mischen und in einer gemeinsamen Kläranlage zu reinigen. Um eine bessere Belüftung u. Durchmischung mit dem Mainwasser zu erzielen, sind die gereinigten Abwässer unterhalb des Offenbacher Wehres dem Mainstrom zuzuführen. Von der Beseitigung durch Berieselung kann einstweilen sowohl vom hygienischen, als auch vom finanziellen Standpunkte und aus lokalen Gründen abgesehen werden.

Die Reinigungsanlage muß mindestens 60% der Schwebstoffe ausscheiden, die bei der Vorklärung durch Sandfang u. Rechen im Abwasser zurückgeblieben sind; das Abwasser muß auch während der heißen Jahreszeit die Anlage in nicht faulendem Zustande verlassen. Es ist auf einen möglichst gedrängten Bau der Anlage Bedacht zu nehmen sowie darauf, daß eine Belästigung der nächstgelegenen Wohnhäuser durch Gerüche und Fliegen vermieden wird. Der Betrieb der Anlage muß einer dauernden Kontrolle von sachverständiger Seite unterstehen. Eine bequeme u. nicht belästigende Entfernung u. Unschädlichmachung des anfallenden Schlammes muß gewährleistet werden. Werden die vorstehenden Bedingungen erfüllt, so ist auch eine Aufnahme der Fäkalien in die Kanalisation statthaft. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 44. 227—85. März. Würzburg. Berlin.)

PROSKAUER.

W. R. Schoeller, *Bemerkungen über chinesische Antimonerze und daraus hergestelltes metallisches Antimon*. Es hat sich ergeben, daß der Gehalt an S in dem Rohantimon nicht der Formel Sb_2S_3 entspricht; es liegt ein Mindergehalt vor, der vielleicht auf Ggw. von Oxyd zurückzuführen ist. Das in üblicher Weise aus dem Erz ausgesiegerte Sb_2S_3 wird erheblich durch Na-Ditartratlg. angegriffen. Der nach dem Ausseigern verbleibende Rückstand enthielt Antimonoxyd, das von dem Ditartrat gel. wird. Das aus dem Erz hergestellte Sb enthielt ausgenommen Oxyd; doch ist der Betrag des durch Na-Ditartratlg. Löslichen beträchtlich größer als die als vorhanden anzunehmende Menge des Oxyds. Bei der Best. des S in Sb-Sulfiden empfiehlt es sich, nach erfolgter Oxydation des Erzes mit HNO_3 das Sb als Sb_2O_3 mittels h. W. auszufällen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 260—62. 31/3. [3/3.*].)

RÜHLE.

Friedrich Meyer, *Über die Durchlässigkeit des Glases für Wasser unter dem Einflusse hochgespannter Elektrizität*. Auf Grund von ausführlichem, experimentellem Material hat SCHÜTZENBERGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 111. 14; C. 90. II. 291) die Behauptung aufgestellt, daß unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung das Glas für W. durchlässig wird, u. zwar soll das W. nicht als solches hindurchgehen, sondern in dissoziiertem Zustande, etwa durch eine Art elektrolytischen Prozesses. Vf. hat diese Frage experimentell nachgeprüft. Als Gas, welches der Durchladung ausgesetzt wurde, verwendete er in sorgfältigster Weise gereinigten u. getrockneten Wasserstoff (SCHÜTZENBERGER: CO). Bei dem großen H_2 -Überschuß ist es ausgeschlossen, daß etwa in das Rohr eingedrungener Sauerstoff dasselbe unverändert wieder verläßt. Bei der Durchladung müßte in der

Hauptsache H_2O u. H_2O_2 entstehen; nur ein geringer Teil des O_2 geht in O_3 über oder bleibt unverändert. Da H_2O u. H_2O_2 von P_2O_5 aufgenommen werden, müßte sich eine merkliche Durchlässigkeit des Rohres mit Sicherheit nachweisen lassen. — An Hand einer Skizze erläutert Vf. den von ihm benutzten App. Aus dem Entladungsrohr gelangt der reine, trockene H_2 in das Pentoxydwägeröhrchen, das durch 3 Trockenöhrchen von der Luft abgeschlossen wird. Besondere Sorgfalt wurde der Beseitigung von Luft und W. aus dem App. zugewendet. Als Stromquelle diente ein Induktorium von 30 cm Schlagweite. Im Original sind die Versuchsdaten in einer Tabelle zusammengestellt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die eventuell durch das Glas hindurchgehenden Mengen W. für jede Art präparativer Arbeiten nicht die geringste Bedeutung haben. — Bei den SCHÜTZENBERGERSchen Verss. wurde wahrscheinlich kein reines CO verwendet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1110—15. 12/4. [26/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

L. Max Wohlgenuth, *Über die Entwicklung der Aluminothermie*. Kurzer Überblick über ihre Geschichte u. über ihre Verwertungsarten. (Die Naturwissenschaften 1. 113—15. 31/1. Berlin.) FÖRSTER.

William B. Clark, *Die Einwirkung von Tierkohle auf Rohrzuckerlösungen*. Vf. beschreibt Verss. und deren Ergebnisse, durch die die klärende Wrkg. von Tierkohle beim Raffinieren von Rohrzucker festgestellt und ihrem Wesen nach erforscht werden sollte. Diese Wrkg. ist im allgemeinen mehr oder weniger abhängig von der Art der Unreinigkeiten, die in dem rohen Rohrzucker vorhanden sind, und die wohl ihrerseits von der Art des verarbeiteten Zuckerrohres, dem Boden, auf dem das Rohr wuchs, und die Gewinnungsart des Rohrzuckers abhängen. Behandlung der Tierkohle in der Kälte mit verd. HCl, wodurch etwa vorhandener CaO u. P_2O_5 gel. werden, hebt deren entfärbende Wrkg. ganz erheblich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 262—65. 31/3. [28/1.*]) RÜHLE.

Rudolf Ditmar, *Die Kautschukchemie im Jahre 1912*. Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1912. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 49—54. Jan. 85—96. Febr.) ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Die unlöslichen Bestandteile von Ceara- und Rambongkautschuk*. Im Anschluß an die früheren Verss. mit Heveaplantagenkautschuk (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 61; C. 1912. II. 1408) haben Vf. auch Kautschuke anderer botanischer Provenienz, und zwar Ceara-(Manihot-) und Rambong-(Ficus elastica-) Kautschuke geprüft. Die Verss. zeigen, daß sich diese Kautschuksorten ebenso verhalten wie Heveakautschuke, da eine Beseitigung des unlöslichen Bestandteils zu einer Herabsetzung des Gehalts der vulkanisierten Proben an gebundenem Schwefel führt, so daß die erhaltenen Vulkanisate stark untervulkanisiert sind u. darum sehr weich bleiben. Die unbehandelten Proben dagegen erwiesen sich unter den gleichen Vulkanisationsbedingungen als fertig oder sogar als übervulkanisiert. In entsprechender Weise hat ein Zusatz von unlöslichem Anteil ein Anwachsen des Verhältnisses an gebundenem Schwefel zur Folge.

Die Verss. der Vf. zeigen auch, daß die Abscheidung der unlöslichen Bestandteile bei den verschiedenen Kautschuksorten einen ganz verschiedenen Einfluß auf die Herabsetzung des N-Gehaltes ausübt. Während Heveakautschuk nach der Abscheidung der unlöslichen Bestandteile noch 15% des ursprünglich vorhandenen N enthielt, blieben im Cearakautschuk 20%, und im Rambong-Kautschuk sogar 73% des ursprünglich vorhanden N. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 46—49. Januar.) ALEXANDER.

A. v. Rossem, *Über das Leimigwerden des Kautschuks*. K. GORTER (Mededeelingen over Rubber I. Brechet pekkigworden. Uitgave Departement van Landbouw Nyverheid en Handel, Buitenzog 1911) hat die Theorie aufgestellt, daß das *Leimigwerden des Kautschuks* ähnlich wie das Auftreten der Zinnpest, auf dem Übergang einer metastabilen Modifikation in eine stabile beruht. Den gesunden, nicht leimigen Kautschuk sieht er als die metastabile, den leimigen Kautschuk als die stabile Modifikation an. Eine Bestätigung dieser Anschauung sieht GORTER in dem Ergebnis von Verss., bei denen beim Stehen einer Benzollsg. von Heveakautschuk in Benzol unter einer roten Glasglocke ein schnellerer Abfall der Viscosität festgestellt werden konnte, wenn die Lsg. mit Anteilen einer vorher belichteten Kautschuklsg. versetzt worden war. Vf. kritisiert diese Verss. und berichtet über Verss. zur Nachprüfung der GORTERSchen Theorie. Diese Verss. bestätigen die Tatsache, daß die Viscosität einer Kautschuklösung im Lichte ständig abnimmt. Dagegen gelang es dem Vf. nicht, durch „Mischung“ mit einer infolge Bestrahlung weniger viscos gewordenen Lsg. einen Rückgang der Viscosität der Lsg. beim Stehen im Dunkeln herbeizuführen. Vf. führt die abweichenden Resultate GORTERS darauf zurück, daß durch die rote Glasglocke die Wrkg. des Lichtes nicht vollkommen ausgeschaltet worden war. Die GORTERSche Theorie erscheint dem Vf. demnach hinfällig. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 78—83. Februar 1913. [Mai 1912.] Reichsprüfungsamt zur Förderung des Kautschukhandels und der Kautschukindustrie, Delft.) ALEXANDER.

D. Spence, *Einige Bemerkungen zur Theorie der Vulkanisation*. Ausführungen polemischer Art gegen HINRICHSEN und KINDSCHER (S. 668) und gegen WO. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 34; C. 1912. II. 1079). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 84—85. Februar. Akron, Ohio.) ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Der Wert der Zingiberaceen als Rohmaterial für die Papierfabrikation*. Bezugnehmend auf frühere Verss. mit *Hedychium coronarium* (S. 1372) berichten Vf. über weitere Verss. hierüber u. über zwei andere Zingiberaceen (*Amomum hemisphericum* und *Alpinia nutans*) hinsichtlich deren Eignung zur Papierfabrikation, die nach dem Ausfalle der Verss. augenscheinlich vorhanden ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 259—60. 31/3. [15/1.*]) RÜHLE.

Patente.

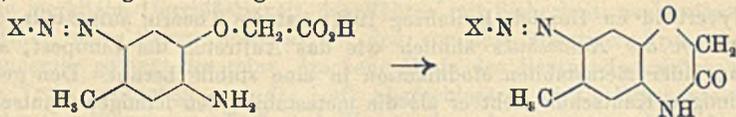
Kl. 4g. Nr. 259231 vom 31/7. 1912. [29/4. 1913].

Wilhelm Goldbeck, Gütersloh, *Bunsenbrenner für Gaskocher*, gekennzeichnet durch die Anordnung des Brennerkopfes in einem Rohrstutzen, der mittels eines Ringflansches lose auf der Mündung des Mischrohres gelagert ist, zu dem Zweck, den Brennerkopf in Brennern mit verschieden weiter Mischrohrmündung anbringen zu können.

Kl. 8m. Nr. 259700 vom 20/12. 1911. [30/4. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Erzeugung von waschechten Färbungen auf Baumwolle*. Es wurde gefunden, daß Azofarbstoffe, die 1-Amino-2-naphthoxyessigsäure oder 2-Aminophenylloxessigsäuren mit einer metaständigen Alkyl- oder Alkyloxygruppe in Endstellung enthalten, durch Einw. von SS. eine tiefgreifende Veränderung erleiden, indem aus

dem 2-Aminoaryloxyessigsäurerest W. abgespalten wird unter B. eines 3-Keto-3,4-dihydro-1,4-oxazinringes nach folgendem Schema:



Geht man von Farbstoffen aus, die keine weiteren Sulfo- oder Carboxylgruppen besitzen, so gelangt man zu wasserunl. Verbb. Diese Rk. kann auf der Faser herbeigeführt werden.

Kl. 8m. Nr. 259701 vom 3/8. 1912. [30/4. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung brauner Färbungen auf pflanzlichen Fasern in Färberei und Druck*. Durch Nitrieren des in der Patentschrift 175067 beschriebenen Farbstoffs u. seiner Derivate mit oder ohne nachfolgende Reduktion erhält man Prodd., welche je nach der Anzahl der Nitro-, bzw. Aminogruppen und den bei der Nitrierung eingehaltenen Bedingungen aus der Küpe grüne bis braunviolette Nuancen auf pflanzlichen Fasern erzeugen. Es wurde gefunden, daß diese mit den Nitro-, bzw. Aminoderivaten der genannten Farbstoffe gewonnenen Nuancen durch Behandeln mit oxydierenden Mitteln auf der Faser, sei es in neutraler, saurer oder alkal. Lsg., in braune Töne von sehr hoher Echtheit übergeführt werden können. Als Oxydationsmittel können z. B. dienen: Chlorkalk, Bichromat, Persulfat, salpetrige S. usw. Die mit salpetriger S. erzielten Nuancen können durch Behandeln mit Phenolen oder Aminen im Tone verändert werden.

Kl. 8m. Nr. 259823 vom 4/1. 1912. [2/5. 1913].

Jan Steynis, New York, *Verfahren zum Färben mit Anilinschwarz*, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit einer Anilinsalzlsg. imprägnierten Fasern der Wrkg. von Ozon unterworfen werden.

Kl. 12a. Nr. 259111 vom 22/10. 1911. [25/4. 1913].

Hugo Hafner, Romanshorn, Schweiz, *Destillierapparat mit von einem Ölheizmantel umgebenen Kochkessel und mit von einem Schwimmer regulierbarer Feuerung*, dadurch gekennzeichnet, daß der Heizmantel mit einem oben erweiterten Steigrohr in Verbindung steht, in dessen erweitertem Teil der mit einem Regulierorgan für den Feuerungsabzug verbundene Schwimmer angeordnet ist, so daß das durch Erwärmung sich ausdehnende Öl auch in dem Steigrohr entsprechend steigt und dadurch den Schwimmer hebt, der das Regulierorgan für den Feuerungsabzug beeinflusst.

Kl. 12h. Nr. 259151 vom 7/4. 1911. [25/4. 1913].

Josua Gabriel Paulin, Landskrona, Schweden, *Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten*, bei welcher der Elektrolyt entweder von einer Elektrode zur anderen strömt oder zwischen beiden Elektroden eingeführt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten wird in der Weise geregelt, daß man einen Teil des Elektrolyten auf eine gegebenenfalls durch eine besondere Stromquelle gespeiste Zelle einwirken läßt, in welcher er je nach seiner Zus. Veränderungen der EMK. oder des Widerstandes bewirkt, welche ihrerseits mittels relaisartiger Übertragung die den Zufuß des Elektrolyten bestimmenden Ventileinrichtungen beeinflussen.

Kl. 12i. Nr. 259575 vom 3/2. 1912. [25/4. 1913].

Carl Zeiss, Jena, *Ein neben Chlorat oder Perchlorat ein Metall oder Metalloxyd, bzw. -carbonat enthaltendes Gemenge, das bei Erhitzung Sauerstoff abgibt*, dadurch

gekennzeichnet, daß unter den Bestandteilen ein Metall, zweckmäßig in Form seines Oxyds, Hydroxyds oder Carbonats ist, dessen höchste Oxydationsstufe noch nicht den Charakter einer S. hat, und dessen Chlorid sich bei der Temp., bei der das Gemenge den Sauerstoff abgibt, noch nicht zers. Ein besonders wirksames Metall ist Barium. Von seinen Verbb. (Bariumoxyd, Bariumsuperoxyd, Bariumhydrat, Bariumcarbonat) ist schon 1 Tl. auf 100 Tle. Chlorat oder Perchlorat in-stande, den Chlorgehalt des Sauerstoffs von 0,2 auf nur noch 0,01% herabzudrücken.

Kl. 12i. Nr. 259650 vom 6/8. 1912. [26/4. 1913].

Carl Thieme, Zeitz, *Verfahren zur Herstellung geruchloser Präparate aus Polysulfiden*, dadurch gekennzeichnet, daß Polysulfide mit Stärke oder stärkehaltigen Materialien in Ggw. von W. behandelt werden. Es wird hierbei einerseits die Alkalität der Sulfide gemindert, andererseits die Abspaltung von Schwefelwasserstoff verhütet.

Kl. 12k. Nr. 259501 vom 7/4. 1912. [25/4. 1913].

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Gewinnung von Cyan und Ammoniak durch Überhitzen der beim Vergasen von Schlempe o. dgl. erhaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen*. Es werden als Material für die Überhitzer anstatt geschmolzenem Quarz andere Substanzen von überwiegend saurem Charakter ohne Rücksicht auf ihre physikalische Beschaffenheit verwendet, wobei der Einfluß der Oberflächenkatalyse durch richtige Wahl der Gasgeschwindigkeit beseitigt wird. Die Gasgeschwindigkeit ist keine konstante Größe, sondern es hat sich dieselbe zu richten nach dem verschiedenartigen Charakter der Schlempe.

Kl. 12i. Nr. 259152 vom 29/5. 1912. [25/4. 1913].

Königlich Württembergische Saline Friedrichshall, Friedrichshall, Post Jagstfeld, *Salzsiedeanlage mit Flachpfannenbetrieb*. Es wird das in den Siedepfannen niedergeschlagene Salz mittels an langen Holzstielen befestigten Krücken durch außerhalb der Siedepfannen angeordnete mechanische Austragevorrichtungen direkt in Muldenwagen ausgezogen und von diesen mittels Kippvorrichtungen in eine Zentrifuge zum Trocknen gebracht.

Kl. 12m. Nr. 259626 vom 17/12. 1910. [29/4. 1913].

Charles Rollin und The Hedworth Barium Co. Ltd., Newcastle-on-Tyne, Engl., *Verfahren zur Darstellung von porösem Bariumoxyd* aus entwässertem Bariumhydrat, welches entweder allein oder in Mischung mit Verbb., die Bariumoxyd bilden, wie Bariumperoxyd, Bariumnitrat usw., auf hohe Temp. in einem Ofen erhitzt wird, der eine feste Schutzschicht von Bariumoxyd besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß über dieser Schicht (d. h. zwischen dieser u. der Beschickung) eine weitere Schutzlage aus losem Bariumoxyd, Bariumperoxyd oder Bariumnitrat oder mehreren dieser Substanzen gelagert wird, um die feste Schicht vor Beschädigungen und damit das Prod. selbst vor Verunreinigungen durch die Ofensohle zu schützen.

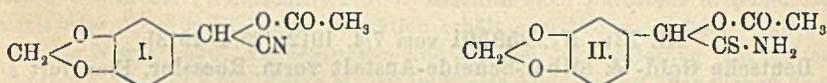
Kl. 12m. Nr. 259627 vom 16/11. 1911. [26/4. 1913].

Giuseppe Rossetti und Emilio Rodolfo, Mailand, *Verfahren zur Herstellung eines basischen Calcium-Magnesiumcarbonats durch Einwirkung kohlendioxidhaltiger Gase auf magnesiahaltige Kalkmilch*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine magnesiahaltige Kalkmilch, welche etwa 10 Tle. ungelöschten Kalk auf 100 Tle. W. enthält, mit kohlendioxidhaltigen Gasen bei solchem Druck behandelt, daß der Partial-

druck des Kohlendioxyds etwa 0,4 Atmosphären beträgt, wobei die Temp. so geregelt wird, daß sie zu Ende der Rk. etwa 50° beträgt. Das Prod. ist leicht, weiß, beständig und kann zu vollständig unfühlbarem Pulver zerrieben werden. Es kann bei der Herst. von Wärmeisolatoren u. als Füllmittel in der Papierfabrikation verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 259502 vom 1/5. 1912. [25/4. 1913].

August Albert, München, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Derivate der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Cyanhydrine nach erfolgter Acylierung Schwefelwasserstoff einwirken läßt. Statt des Schwefelwasserstoffs können auch alle Schwefelwasserstoff abspaltenden Substanzen verwendet werden, wie z. B. Metallsulfide, Thioessigsäure und deren Salze, Sulfide des Phosphors u. a. m. — Die Lsg. von *Methylendioxyacetylmandelsäurenitril* (I.), in Bzl. gibt mit alkoh. Ammoniak und Schwefelwasserstoff das *Thio-*



amid des acetylierten Cyanhydrins (II.), spitze Nadelchen (aus A.), zers. sich bei langsamem Erhitzen bei 145°. — Das Einwirkungsprod. des Schwefelwasserstoffs auf das *Benzoyl-o-nitromandelsäurenitril* krystallisiert aus A. in Nadeln mit 1 Mol. Äthylalkohol und zers. sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 160°. Es gibt mit alkal. Mitteln einen violetten Farbstoff. Die Ketonderivate besitzen antiseptische Wrkg.

Kl. 30a. Nr. 259714 vom 2/5. 1911. [29/4. 1913].

Emil Grunmach, Berlin, *Hilfsmittel zur Untersuchung mittels Röntgenstrahlen*. Der schattenbildende Körper besteht aus reinen Ceriumpräparaten oder aus einem Gemisch von reinen Cerium- u. Thoriumpräparaten, wobei der Gehalt des Gemisches an reinen Thoriumpräparaten geringer ist als an reinen Ceriumpräparaten.

Kl. 49i. Nr. 259092 vom 1/8. 1912. [19/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257490.)

Harald Immanuel Hannover, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung von Porenmetallen aus schwer schmelzbaren Metallen oder Legierungen*. Die Poren eines Porenmetalls (z. B. Blei) von niedrigerem F. als derjenige des herzustellenden Porenmetalls, z. B. Nickel, werden mit letzterem ganz oder teilweise ausgefüllt, worauf das ursprüngliche Porenmetall nach Erhitzen über seinen F. auf mechanischem Wege entfernt wird.

Kl. 85c. Nr. 259181 vom 14/4. 1912. [21/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 258152; C. 1913. I. 1484.)

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung von Abwässern jeder Art, sowie zur Entwässerung des ausgefallenen Schlammes*, dadurch gekennzeichnet, daß dem unter Luftabschluß geglähten Ton zunächst im wesentlichen die gesamte für die Herst. des Reinigungspräparats erforderliche Säuremenge u. sodann W. in derartig beschränkter Menge zugesetzt wird, daß unter dem Einfluß der dadurch bedingten starken Erhöhung der Temp. das Material bei der Abkühlung steinartig erhärtet, worauf es zu einem Pulver vermahlen und in dieser Form dem Abwasser und dem Abwasserschlamm beigemischt wird.