

Allgemeine und physikalische Chemie.

Émile Jouguet, *Über die Fortpflanzung der Entzündung und über die Grenzen der Entflammbarkeit.* Fortsetzung der theoretischen Erörterungen von S. 584 und 1655. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1058—61. [7/4.*]) MEYER.

L. Gay u. F. Ducelliez, *Über die chemische Erklärung der singulären Punkte.* Trägt man die Zahlenwerte für irgendeine Eigenschaft eines Gemisches zweier Stoffe (D., Brechungsindex, innere Reibung usw.) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration graphisch auf, so enthält die entstehende Kurve häufig singuläre Punkte (Maxima, Minima usw.), die man meistens auf eine bestimmte Verb. in dem Gemische zurückführt. Indessen hängt die *Lage dieser singulären Punkte* nun aber mehr von der graphischen Darstellung, als von den Eigenschaften der Mischung ab. Betrachtet man z. B. die *D. der Wasser-Essigsäuremischungen*, so liegen die Maxima der Konzentrationskurve an verschiedenen Punkten, je nachdem, ob man als Ordinate die beobachteten D.-Werte oder die Kontraktion des Gemisches in den verschiedenen Definitionen anwendet. Das Maximum liegt je nachdem bei 78, 59, 61%. Auch für die Wärmetönung gilt diese Abhängigkeit der Lage des Maximums von der Berechnungsweise. Auch bei den *Wasser-Ammoniaklsgg.* tritt diese Erscheinung auf. Nur das *Maximum der Schmelzpunktskurven* beweist eindeutig das Auftreten einer chemischen Verb., während die anderen graphischen Beweise keine genügende theoretische Grundlage haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 320—24. 5/4. [26/2.]) MEYER.

L. Gay, *Die adiabatische Entspannung in Flüssigkeiten.* (Vgl. S. 591 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 722; C. 1911. II. 1764.) Es sollte der *adiabatische Kompressionskoeffizient*:

$$\gamma = - \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp}$$

von Fl. zwischen 2 und 1 Atm. Druck bestimmt werden. γ steht mit dem isothermen Kompressionskoeffizienten β in Beziehung durch die Gleichung:

$$\gamma = \beta + \alpha \cdot \frac{dt}{dp},$$

wo α der thermische Ausdehnungskoeffizient und $\frac{dt}{dp} = \frac{\alpha \cdot T}{41,3 \cdot c \cdot D}$ ist, wenn c die spezifische Wärme u. D die D. der Fl. bedeutet. Der benutzte App. bestand aus einer Glaskugel von 650 cem Inhalt, die nach oben in eine graduierte Capillare auslief. Diese Kugel befand sich in einer zerlegbaren Kupferkugel, in die ein weiteres Glasrohr eingesetzt war, welches die graduierte Röhre enthielt, und welches oben durch einen Dreiweghahn geschlossen war. Beide Kugeln wurden mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt. Dann wurde der App. durch den Drei-

weghahn auf 2 Atm. komprimiert, worauf der Stand der Fl. im graduierten Rohre abgelesen wurde. Durch geeignete Drehung des Dreiweghahnes wurde der Druck plötzlich auf 1 Atm. erniedrigt, wobei die adiabatische Änderung des Meniscus im graduierten Rohr u. nach dem Temperatenausgleich auch die isotherme Änderung notiert wurden. Nach Anbringung der Korrekturen infolge der Zusammendrückbarkeit des Glases, die durch besondere Versuche mit Quecksilber bestimmt wurden, wurden Wasser und Benzol untersucht. Für Wasser ergab sich $\gamma = 10^{-6} \cdot 46,7 \pm 0,5$, $\beta = 10^{-6} \cdot 46,8 \pm 0,5$, während $\Delta_{\text{MAGAT}} \beta = 49,7 \cdot 10^{-6}$ gefunden hatte. Für Benzol ergab sich $\gamma = 10^{-6} \cdot 60,1 \pm 0,5$, $\beta = 10^{-6} \cdot 87,7 \pm 0,5$, während von $\Delta_{\text{MAGAT}} \beta = 87,6 \cdot 10^{-6}$ bestimmt worden war. Demnach scheint der App. trotz seiner Einfachheit recht genau zu arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1070—72. [7/4.*]) MEYER.

Albert P. Mathews, *Eine Bemerkung über die Struktur des Acetylens*. (Vgl. S. 1646.) Dem Acetylen wird sowohl die Acetylenformel $\text{CH}=\text{CH}$, als auch die Acetylidformel $\text{C}=\text{CH}_2$ zugeschrieben. Eine Entscheidung läßt sich durch Berechnung der Anzahl der Valenzen im Molekül aus der molekularen Adhäsion erbringen. Nach CARDOSO und BAUME sind die kritischen Daten des Acetylens $T_c = 35,5^\circ \text{C}$ und $P_c = 61,6 \text{ Atm}$. Hieraus ergibt sich die VAN DER WAALSsche Konstante a zu $a = \frac{27}{64} \cdot T_c^2 \cdot 273^2 \cdot P_c = 0,008745$. Die Anzahl der Valenzen ist $n = a^{1/2} \cdot 3,2 \cdot 10^5 : \text{Mol.-Gew.} = 10,06$. Da also im Molekül 10 Valenzen vorhanden sind, kommt dem Acetylen die Strukturformel $\text{CH}=\text{CH}$ u. nicht die Acetylidformel zu. (Journ. of Physical Chem. 17. 320—21. April. Universität Chicago.) MEYER.

Albert P. Mathews, *Bestimmung der Valenz des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs und Phosphors aus der molekularen Kohäsion*. Indem für eine Reihe von organischen Stoffen die VAN DER WAALSsche Konstante a aus den kritischen Daten bestimmt wird, ergibt sich unter Anwendung der früher (S. 1646) abgeleiteten Formel $n = a^{1/2} \cdot 3,2 \cdot 10^5 : \text{Mol.-Gew.}$ die Anzahl der Valenzen sämtlicher Atome im Molekül. Dadurch kann entschieden werden, *wievielwertig der Sauerstoff* in diesen Verbb. auftritt. In den organischen Estern fungiert demnach ein Sauerstoffatom vierwertig, das andere zweiwertig. Auch in einer Reihe anderer organischer Verbb., wie z. B. im Aceton, Anisol, Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid, Methylpropylketon tritt ein vierwertiges Sauerstoffatom auf, während es im Äther, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd zweiwertig erscheint. Im Kohlenmonoxyd, Stickoxyd u. im Sauerstoff selbst scheint das Atom einwertig zu sein.

Das Schwefelatom tritt, nach derselben Methode berechnet, im Schwefelwasserstoff und Mercaptan sechswertig, im Schwefeldioxyd vierwertig auf.

Stickstoff ist als Gas einwertig, sonst meistens dreiwertig. — Phosphor ist im Phosphorwasserstoff fünfwertig. (Journ. of Physical. Chem. 17. 331—36. April. Univ. Chicago.) MEYER.

Albert P. Mathews, *Bestimmung der Valenz der Argongruppe aus der molekularen Kohäsion*. Ebenso wie im vorsteh. Ref. wird auch hier die Anzahl der Valenzen der Edelgase aus ihren kritischen Daten berechnet, und zwar sowohl nach der oben benutzten Formel als auch nach der Gleichung:

$$n = 4,21 \cdot 10^{-5} \cdot (V_c \cdot T_c)^{3/2} : \text{Mol.-Gew.}$$

Die Anzahl der so berechneten Valenzen liegt zwischen 0,04 beim Helium und 1,95 beim Xenon. Vf. schließt, daß diese Gase in bezug auf ihre Hauptvalenzen nullwertig sind, daß sie aber wie viele andere Elemente die Fähigkeit haben, sich

mit zwei Residualvalenzen zu betätigen. Von diesen Residualvalenzen ist die eine positiv, die andere negativ geladen.

Die oben berechneten Valenzzahlen stehen übrigens sehr angenähert in demselben Verhältnis wie die von C. CUTHBERTSON bestimmten Brechungsindices der Edelgase. (Journ. of Physical Chem. 17. 337—43. April. Univ. Chicago.) MEYER.

G. F. C. Searle, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Viscosität der Luft*. In ein großes Gefäß, das mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist, wird Luft hineingepumpt, die dann bei konstanter Temp. durch eine Capillare von der Länge l und dem Durchmesser a_0 entweichen kann. Dann ist die Viscosität der Luft $\eta = \frac{\pi \cdot a_0^4 \cdot P_0}{8 \cdot l \cdot S} \cdot \frac{t}{\lambda}$, wo P_0 der Atmosphärendruck, S der Inhalt des Gefäßes,

t die Ausflußzeit und $\lambda = \ln \left[\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} \cdot \frac{P_2 + P_0}{P_1 + P_0} \right]$ ist. P_1 u. P_2 sind die am Beginn und am Schluß des Vers. beobachteten Drucke. Bei 13,8° wurde für Luft im Mittel der Wert $\eta = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ gefunden, während sich aus Werten von R. A. MILLIKAN $\eta = 1,779 \cdot 10^{-4}$ berechnet. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 183—92. 22/4. 1913. [11/11.* 1912.]) MEYER.

C. W. Bennett und H. N. Gilbert, *Einige Messungen an einer Edison-Akkumulatoren-batterie*. Es wurden fünf Edisonzellen Typus A von 300 Amperestunden untersucht, die in einer Serie geschaltet waren. Die Energieausbeute bei normaler Behandlung betrug 55%, die Amperestundenausbeute 85%. Die Zelle verträgt eine höhere Beanspruchung. Bei einer 40 Minutenentladung ist die Energieausbeute 32% der normalen, die Amperestundenausbeute 60% der normalen Ausbeute. Die Zelle kann mit hoher Spannung aufgeladen werden und gibt eine normale Ausbeute, wenn sie mit einer „booster“ Ladung aufgeladen wird, die 3,5-mal so stark ist als die normale. Wahrscheinlich läßt sie sich mit einer 5-mal so starken Ladung als der normalen in wenigen Minuten aufladen. Wenn die Zelle am Tage vor dem Gebrauch aufgeladen wurde, so konnte die Energie aufgespeichert werden, wenn die Spannung nur 1,8 V. erreichte. In diesem Falle wird bei der Ladung kein Nickelperoxyd gebildet, das sich dann freiwillig unter Energieverlust wieder zers. Wenn die Ladung unterbrochen wird, bevor die höheren Oxydationsprodd. des Ni gebildet werden, so ist die Ausbeute mit 64% etwas höher als n. Bei 4° liefert die Batterie etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der normalen Ausbeute, wenn sie bei denselben Temp. aufgeladen wurde. Die Spannung ist bei dieser Temp. wegen des höheren inneren Widerstandes kleiner und daher auch die Stromausbeute. Die Zelle kann unbestimmt lange Zeit ohne Nachteil stehen. Die Anpassungsfähigkeit ist so groß, daß die Zelle unter den verschiedensten Umständen gebraucht werden kann. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man die Zelle so weit aufladet, daß ihre Spannung eine Stunde lang konstant bleibt. Der allmähliche Spannungsabfall bei der Entladung, der ungefähr 10% in der Stunde beträgt, ist ein großer Nachteil gegenüber dem Bleiakкумуляtor. Auf gleiche Energiemengen bezogen, wiegt die Edisonbatterie ungefähr 25% weniger, kostet aber 25% mehr als die Eisen-„Exide“-Batterie. (Journ. of Physical Chem. 17. 322—30. April. Elektrochem. Lab. der CORNELL Univ.) MEYER.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Aceton*. (Vgl. S. 587.) Wie sich aus photometrischen Messungen der vom Vf. erhaltenen Spektrogramme ergibt, besitzt das Aceton im fl. und im gel. Zustande eine einzige Bande im Ultraviolett, deren Maximum für alkoh. Lsgg. bei 2706, für wss. Lsgg. bei 2648 liegt. Die Absorptionskurve kann

in einem Bereich von 550 A.-E. ziemlich genau durch die Formel von KETTELER, HELMHOLTZ, REIFF und DRUDE dargestellt werden. Für die Absorption kommt 1 Mol. auf ca. 40 in Betracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 884—86. [17/3*].) BUGGE.

B. Hodgson, *Kathoden- und Anodentemperatur im Geißlerrohr*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 505; C. 1912. II. 894.) Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Strom durch ein Vakuumrohr und der der Kathode zugeführten Wärmeenergie sowohl im normalen wie im anomalen Glühzustand der Kathode. Die Ausbeute ist bei einem bestimmten Druck ein Minimum. Das Verhältnis der positiven und negativen Träger an der Kathode ist ungefähr 10:1. Auch an der Anode besteht eine der erwähnten entsprechende lineare Beziehung, nur daß die Wärmeentw. hier viel geringer ist. Diese Wärmeentw. läßt sich nicht allein durch den Anodenfall erklären. (Philos. Magazine [6] 25. 453—61. April. Bristol.) BYK.

J. Howard Mathews und Leon H. Dewey, *Quantitative Untersuchung einiger photochemischer Wirkungen des ultravioletten Lichtes*. Benutzt wurde eine COOPER-HEWITTSche Quarzlampe. Die Lsgg. befanden sich in Quarzflaschen mit Wasserspülung, die eine Temp. von 25° auf 1 $\frac{1}{2}$ ° konstant hielt. Die Konzentration war 0,1-n. — *Natriumsulfit* ist im Dunkeln bei Ggw. von Luft beständig; bei Tageslicht oxydiert es sich, bei ultraviolettem Licht aber 20 mal schneller als im Tageslicht. Bei Abwesenheit von O₂ tritt auch im Licht keine Veränderung ein. *Kaliumpermanganat* und *Kaliumchromat* sind für sich im Licht sehr beständ. *Oxalsäure* zersetzt sich mit erheblicher Geschwindigkeit erst bei Ggw. von *Uransalzen*, wobei dann die Zersetzungsgeschwindigkeit der Zeit proportional ist und mit wachsender Ur-Menge zunimmt. Vf. bringt die Wrkg. des Uransalzes mit seiner Radioaktivität in Verb. (Journ. of Physical Chem. 17. 211—18. März. 1913. [Sept. 1912.] University of Wisconsin U.S.A.) BYK.

J. Howard Mathews und Leon H. Dewey, *Das Auftreten photochemisch wirksamer Strahlen bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen*. Die von MATUSCHEK u. NENNING (Chem.-Ztg. 36. 21; C. 1912. I. 772) gefundenen Wrkgg. auf die photographische Platte sind nicht durch Strahlen irgendwelcher Art, sondern durch die gasförmigen Reaktionsprodd. bedingt. Die Wrkg. blieb aus, wenn die Gase entfernt wurden, ohne die Platte zu treffen. Andererseits konnte man die Schwärzung der Platte auch ohne Rk. mit Hilfe einer der Reaktionsprodd., H₂, erhalten. (Journ. of Physical Chem. 17. 230—34. März 1913. [Sept. 1912.] University of Wisconsin U.S.A.) BYK.

H. Baerwald, *Über die Förderung unserer Kenntnis vom Bau des Atoms durch die Erforschung der positiven Strahlen*. Bericht über elektrische und magnetische Ablenkung, Umladung, Lichtemission, Dopplereffekt der Kanalstrahlen. (Die Naturwissenschaften 1. 355—59. 11/4. 384—88. 18/4. Darmstadt.) BYK.

B. Nasini, *Zur Geschichte der Spektrochemie*. (Gazz. chim. ital. 43. I. 274—78. — C. 1912. II. 677.) BYK.

J. H. Coste, *Bemerkungen über Thermometrie*. Kurze Betrachtung einiger Verhältnisse, die häufig beim Messen von Temp. in chemischen Laboratorien keine Beachtung finden, u. ihr Einfluß auf die Ergebnisse. Insbesondere werden erörtert die Feststellung der Fundamentalepunkte u. die Veränderungen, denen diese unterliegen können; ferner der Einfluß des physikalischen Zustandes u. der chemischen Zus. des verwendeten Glases, die Art des Thermometers selbst, die Einteilung der

Skala, die Grenzen der Anwendbarkeit des Hg-Thermometers u. die Art der Verwendung des Thermometers. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 341—45. 15/4. [3/3.*])

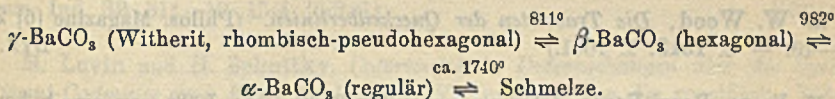
RÜHLE.

Anorganische Chemie.

Alfredo Cavazzi, *Das gelatinöse Calciumsulfat und das Abbinden des Gipses.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 196—201. April. — C. 1913. I. 885.)

CZENSZNY.

H. E. Boeke, *Carbonatschmelzen unter Kohlendruck.* II. Im Anschluß an seine früheren Unterss. (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 91; C. 1912. II. 1001) und nach denselben Methoden beschäftigte sich Vf. mit den Carbonaten von Ba u. Sr. Die drei Modifikationen des Bariumcarbonats. Beim rhombischen Bariumcarbonat wurde außer der bereits früher bekannt gegebenen reversibeln Umwandlung bei 811° (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 244; C. 1906. II. 1162) eine zweite, mit geringerer Wärmetönung verbundene, bei 982° aufgefunden. Bei der Erhitzung einer geschliffenen *Witherit*platte wurden dieselben Umwandlungspunkte aufgefunden und zugleich festgestellt, daß β -BaCO₃ wahrscheinlich hexagonal und α -BaCO₃ regulär ist. Durch isomorph beigemischtetes Calciumcarbonat wird der Umwandlungspunkt bei 811° erniedrigt. Verss., die β - und α -Form bei gewöhnlicher Temp. zu erhalten, führten zu keinem befriedigenden Resultat. F. des Bariumcarbonats wurde als über 1600° liegend gefunden und durch Extrapolation aus den EE. gemischter Schmelzen als bei etwa 1740° liegend bestimmt. Nach alledem ergibt sich folgendes Stabilitätsschema:



Das System Bariumcarbonat-Calciumcarbonat. Das System wurde im Hinblick auf den monoklinen *Barytocalcit* und den rhombischen *Alstonit*, und zwar behufs tunlichster Verhinderung der Dissoziation bei möglichst hohem Kohlendruck untersucht. Die Resultate wurden in einer Kurve und einer Tabelle zusammengestellt. Aus der Grobkörnigkeit u. den großen Spaltflächen der Schmelzprodd. auf der CaCO₃-Seite gegenüber ihrer sehr dichten, spaltflächenfreien Beschaffenheit auf der BaCO₃-Seite, sowie aus dem Fehlen einer deutlichen eutektischen Haltezeit auf den Abkühlungskurven geht hervor, daß das Diagramm einer isodimorphen Mischkrystallbildung mit Eutektikum (bei 1139° u. 52,5 Mol.-% CaCO₃) und kleiner Mischungslücke entspricht. Jedes Anzeichen einer monoklinen Verb. BaCO₃-CaCO₃ (*Barytocalcit* im engeren Sinne) fehlt. Die Umwandlungen CaCO₃ \rightleftharpoons α -CaCO₃ u. β -BaCO₃ \rightleftharpoons α -BaCO₃ ließen sich in den Mischungen nicht sicher verfolgen, nur war angedeutet, daß die letztere durch die Ggw. von CaCO₃ erhöht wird. Die Umwandlung β -BaCO₃ \rightleftharpoons *Witherit* in Ggw. von CaCO₃ ließ sich bis zu etwa 70% BaCO₃ deutlich verfolgen u. zeigte eine Erniedrigung um etwa 150°. Pyknometrisch (in Toluol) wurde das Molekularvolumen der Schmelzkuchen bestimmt und auf einem Diagramm eingetragen. Die Molekularvolumina für 0—65% BaCO₃ liegen auf einer Geraden, die vom Kalkspatpunkt ausgeht und auf der BaCO₃-Seite etwas über dem *Witherit*punkt endet; danach hat das instabile rhomboedrische BaCO₃ das Molekularvolumen 46,3, also D. 4,26 (VATER berechnete [Ztschr. f. Krystallogr. 21. 470] aus Mischungen mit höchstens 10,5 Mol.-% BaCO₃ 4,05). Für die Mischungen mit 25—30% CaCO₃ liegen die Molekularvolumina auf der den *Aragonit*- u. *Witherit*punkt verbindenden Geraden, also wesentlich tiefer; dieselben entsprechen demnach dem rhombischen *Alstonit*, der nach dieser ersten

Darst. nur bis etwa 30 Mol.-% CaCO_3 stabil ist (darüber hinaus der trigonale „Barytocalcit“). — Strontiumcarbonat (rein) zeigte beim Erhitzen die Umwandlung bei 929° (also nicht schon bei 820 und 830°), beim Abkühlen bei 920° . Die früheren niedrigeren Angaben beruhen wohl auf beigemischem CaCO_3 . Nach der optischen Unters. des *Strontianits* von Hamm ist $\alpha\text{-SrCO}_3$ als hexagonal zu betrachten. Reines Strontiumcarbonat ergab F. 1497°. (Mitt. d. naturforsch. Ges. zu Halle a. S. 3. 1—12. Halle.) ETZOLD.

F. R. Ennos, *Die Oxydation von Ferrosalzen*. Es wurde die *Oxydationsgeschwindigkeit* vss. *Ferrosalzlsgg.* in Abwesenheit freier SS. untersucht, indem durch die Lsgg. ein Luft- oder Sauerstoffstrom mit konstanter Geschwindigkeit (1 l in 3 Stdn.) hindurchperlte. Zu bestimmten Zeiten wurden bestimmte Mengen der Lsg. gegen Kaliumpermanganat oder -bichromat titriert.

Bei gewöhnlicher Temp. werden Ferrosulfat und -chlorid außerordentlich langsam oxydiert. Bei einer $\frac{1}{10}$ -n. Sulfatlsg. werden bei 25° zuerst 0,3% pro Stunde oxydiert. Bei 35° ist die umgesetzte Menge ungefähr doppelt so groß. Bei 60° zeigte sich, daß das Chlorid 0,1-mal, das Acetat aber 10-mal so schnell als das Sulfat oxydiert wurde. Beim Sulfat scheint die Rk. zweiter Ordnung in bezug auf das Ferrosalz und proportional dem Sauerstoffdrucke zu sein. Beim Chlorid und Acetat konnte die Ordnung der Rk. nicht festgestellt werden. Der Einfluß der Temp., der Verdünnung u. der Natur der Säureradikale macht es wahrscheinlich, daß die Oxydation von dem nichtionisierten Teile des Ferrosalzes abhängt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 182. 22/4. [24/2.*]) MEYER.

R. W. Wood, *Die Trabanten der Quecksilberlinien*. (Philos. Magazine [6] 25. 443—49. — C. 1913. I. 1661.) BYK.

M.-Emm. Pozzi-Escot, *Über ein neues Cersilbersulfat*. Läßt man eine h. konz. Silbernitratlsg. auf eine konz. und h. schwefelsaure Lsg. von Cersulfat einwirken, so bildet sich ein aus prismatischen Krystallen bestehender dunkelorange-gelber Nd., welcher in der schwefelsauren Cersulfatlsg. unl. ist und hartnäckig Säure zurückhält. Gegen 400° im Luftstrom erhitzt, verliert er die überschüssige S., wird wasserfrei und bildet ein lebhaft gelboranges Pulver von der Zus.: $10\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Mit Wasserdampf nimmt er wieder die krystallinische Form an und fixiert 2 Mol. Krystallwasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1074. [7/4.*]) BLOCH.

J. H. Stansbie, *Die Reaktion von Metallen und Legierungen mit Salpetersäure*. Die Unterss. sind eine Fortsetzung früherer (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 268; C. 1909. II. 113); sie umfassen die Metalle und Legierungen von Cu, As, Zn, Ag und Bi. Der verwendete App. ist abgeändert worden, um möglichst alle Fehlerquellen auszuschneiden; besondere Anstrengungen sind gemacht worden, um reine Materialien zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde die S. noch einmal destilliert unter Zusatz von 2 ccm einer starken Lsg. von AgNO_3 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; die ersten Teile des Destillates wurden verworfen, und die Dest. eingestellt, bevor alle S. übergegangen war. Das Destillat wurde dann in einem Wasserbade auf 60° erwärmt, und bei dieser Temp. ein Luftstrom hindurchgeleitet. Nachdem die S. farblos geworden war, wurde noch 1 Stde. bei 60° ozonisierte Luft hindurchgeleitet u. darauf noch so lange, bis die S. nahezu Zimmertemp. angenommen hatte. Diese so gewonnene S. hatte D. 1,394 und enthielt 2,2 mg HNO_3 in 1 l. Es scheint somit auf diesem Wege unmöglich zu sein, eine HNO_3 -freie S. zu erhalten. Die Metalle wurden sorgfältig ausgewählt; das Schmelzen und Legieren geschah in C-Tiegeln, das Abkühlen zur Abhaltung von Luft unter einer Schicht von Holzkohle.

Die Ausführung der Unterss. und Beschreibung der dazu verwendeten App. entzieht sich der Wiedergabe in einem Referate. Bei den Verss. mit Cu-As-Legierungen konnte das früher (l. c.) bereits erhaltene Ergebnis bestätigt werden, daß Ggw. von As bis zu 0,25% die Rk. beschleunigt, darüber hinaus hemmt. — Entsprechend dem verschiedenen Verhalten von Cu und Zn für sich gegenüber HNO_3 , nimmt in Cu-Zn-Legierungen die Summe der entwickelten Zersetzungsprodd. der HNO_3 (NO , N_2 , HNO_2 und NH_3), berechnet auf HNO_3 , mit zunehmendem Gehalte an Zn ab. — Bi u. Cu zeigen große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten gegen HNO_3 , doch geschieht die Auflösung des Bi langsamer als die des Cu; die Einw. der HNO_3 ist der Auflösung des Bi hinderlich. — Während bei den vorstehend genannten Verss. die Metalle in fein zerteiltem Zustande zur Verwendung kamen, u. die Einw. der S. bei etwa 65—75° geschah, gelangten bei den folgenden Verss. die Metalle in Form von Plättchen und die S. bei Zimmertemp. zur Einw. Bei Verss. mit Ag zeigte sich, daß die Auflösung beträchtlich vermindert wird durch die Verdünnung der S., und daß ungefähr die Hälfte der S., die zur Umwandlung von Ag in AgNO_3 erforderlich ist, in HNO_3 verwandelt wird; doch ließ der Vers. nicht erkennen, ob die HNO_3 als AgNO_3 vorhanden ist. — Das Verhalten des Cu zeigt große Ähnlichkeit mit dem des Ag.

Anschließend an die Besprechung der Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, gibt Vf. eine theoretische Erörterung der dabei eintretenden Vorgänge, bei deren Beurteilung die folgenden Bedingungen in Betracht zu ziehen sind: Die Reinheit und der physikalische u. mechanische Zustand des Metalles, die Reinheit, Konzentration u. Menge der S., die Temp., bei der die Rk. vor sich geht, u. die Anhäufung der Reaktionsprodd. in der Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 311—19. 15/4. [6/2.*])

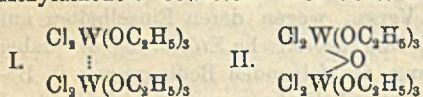
RÜHLE.

M. Levin und H. Schottky, *Calorimetrische Untersuchungen über die Systeme Wismut-Cadmium und Eisen-Kohlenstoff*. Vf. untersuchten die spezifische Wärme von Wismut-Cadmium- u. Eisen-Kohlenstofflegierungen bei verschiedenen Temp. nach der Mischungsmethode. Die spezifische Wärme von Wismut-Cadmiumlegierungen ändert sich zwischen 17 und 100° innerhalb der Versuchsfehler linear mit der Konzentration; ein Einfluß der Korngröße ließ sich bei den eutektischen Legierungen nicht feststellen. — Die spezifische Wärme der Eisen-Kohlenstofflegierungen ändert sich zwischen 17 und 680° ebenfalls linear mit der Konzentration. Ein Einfluß der thermischen Vorbehandlung (Abschrecken von 800°, resp. langsame Abkühlung) auf die spezifische Wärme zwischen 17 u. 100° einer Legierung mit 0,89% Kohlenstoff konnte nicht festgestellt werden. Die durch Extrapolation ermittelte spezifische Wärme des Eisencarbid Fe_3C (Cementit) stimmt mit der aus den Komponenten Eisen und Graphit berechneten nicht überein. Bei etwa 175° scheint die Molekulärwärme des Cementits ein Maximum zu besitzen. Zwischen 17 u. 100° ist sie um 20% größer, oberhalb etwa 350° kleiner als die der Summe der spezifischen Wärme der Komponenten. Die spezifischen Wärmen von Eisen-Kohlenstofflegierungen mit beliebigen Gehalten an freiem und gebundenem Kohlenstoff lassen sich, wie Verss. mit grauem Roheisen zeigten, aus den spezifischen Wärmen von Eisen, Eisencarbid und Graphit berechnen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 193—207. 8/4. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Fischer und L. Michiels, *Studie über ein Derivat des fünfwertigen Wolframs*. Die Vf. haben versucht, die Konstitution der grün gefärbten Wolframverb. aufzuklären, welche FISCHER u. RÖDERBURG (vgl. nachstehendes Referat) bei der Elektrolyse einer Auflösung von Wolframhexachlorid in absol. A. im Kathodenraum erhalten haben. Die Substanz wurde aus einem Gemisch von 200 ccm absol.

A. und 15–25 cem wasserfreiem Chlf. umkrystallisiert und schied sich in hellgrünen, metallisch glänzenden Blättchen mit schwacher Fluorescenz aus. Die alkoh. Lsg. leitet den elektrischen Strom kaum und reagiert gegen Lackmus neutral. In W. ist die Verb. unl., h. W. oder Wasserdampf zers. sie langsam. Nach langem Erhitzen erhält man blaues Wolframoxyd. Die Verb. gibt mit Alkali und etwas Jod erwärmt die Jodoformrk. Nach dem Verhalten der Verb. beim Erhitzen im Vakuum und bei Luftzutritt, sowie gegen KMnO_4 zu urteilen, liegt eine Verb. vor, die sich vom fünfwertigen Wolfram ableiten läßt und wahrscheinlich ein Abkömmling des Wolframpentachlorids ist. Die Abspaltung von Äthylen beim Erhitzen zwang zu dem Schluß, daß die Äthylgruppen zu einem Säureester mit dem Wolframatom verbunden sind. Mit Silbernitrat entsteht in alkoh. Lsg. ein starker voluminöser, schwarzgrauer Nd. Bei der Einw. der Phosphorsäure auf dieses Ag-Salz entsteht ein dunkler, wolframfreier Nd., der teils aus Chlorsilber, teils aus metallischem Ag bestand, wodurch der Übergang des fünfwertigen in das sechswertige W bewiesen ist. Die Analyse des Salzes ergab, daß die Abspaltung der Äthylgruppen durch Silbernitrat stattfand. Die Anwesenheit von Äthoxygruppen wurde schließlich noch durch Verseifung u. direkten Nachweis des frei gewordenen Äthylalkohols bewiesen. Der Verb. kommt somit die Formel $\text{Cl}_2\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ zu.



Um sie mit dem von FISCHER u. RODEBURG bestimmten Mol.-Gew. in Einklang zu bringen, muß sie verdoppelt werden. Man darf vielleicht eine sehr lockere Bindung annehmen u. sie wie Formel I. schreiben. Die Oxydation mit KMnO_4 würde dann zu einem Körper der Formel II. führen. Da aber auch diese Doppelformeln noch nicht die Beobachtungen von FISCHER u. RODEBURG über das Verhalten des Chlors beim Glühen im H-Strom erklärt, können die Unters. über die Konstitution nicht als abgeschlossen angesehen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 102—15. 17/4. [18/3.] Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule Aachen.) JUNG.

A. Fischer, Beiträge zur Elektrochemie der Chromgruppe. I. Mitteilung. Wolfram und Uran. Es wird untersucht, welches Potential die Metalle in Berührung mit Lsgg. ihrer Ionen annehmen, welche einfachen Ionen diese Metalle bilden, und wie groß deren Elektroaffinitäten sind. Da die zu untersuchenden Salze alle hydrolytisch gespalten werden und auch das Auftreten von Passivität zu befürchten war, wurde als Lösungsmittel Äthylalkohol verwendet, unter Benutzung einer alkoholischen Normalelektrode: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gesättigt mit LiCl .

I. **Wolfram**, gemeinsam mit A. Roderburg. Zur Herst. des Wolframs wurde reines Metallpulver von KAHLBAUM mit 10% Wolframsäure gemischt, mit gereinigtem H reduziert. Einzelheiten der Apparatur und der Messungen der EMK. müssen im Original nachgesehen werden. Das gefundene Normalpotential von mindestens 0,609 Volt gibt dem Wolfram in der Spannungsreihe den Platz zwischen Antimon und Quecksilber. Die Elektrolyse von WCl_6 in alkoholischer Lsg. ergab geringe Mengen eines schwarzen Beschlages, der nicht einwandfrei als Metall identifiziert werden konnte, und eine grüne Wolframverb. $\text{WCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (vgl. vorst. Ref.). Aus einer Lsg. von W in Glycerin konnten geringe Mengen W abgeschieden werden. Die Elektrolyse von Lsgg. in Methylalkohol, Aceton und Pyridin ergab keine bestimmten Prodd. Die Elektrolyse von Perwolframsäure ergab WO .

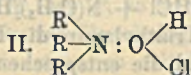
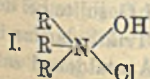
II. **Uran**, gemeinschaftlich mit E. K. Rideal. Reines Uran wurde durch Reduktion mittels Mg und Na bei Ggw. von CaCl_2 oder durch Reduktion von Urantetrachlorid mit Na dargestellt. Urantetrachlorid wurde durch Einw. von trockenem Cl -Gas auf Oranoxyd und Kohle gewonnen. Die Potentialmessung mit 0,230 Volt verweist das U in der Spannungsreihe zwischen Cu und H. Bei der

Elektrolyse in A. schieden sich keine Reduktionsprodd. ab. Die Methoden zur quantitativen Abscheidung des Urans als Oxyd von L. KOLLOCK und E. F. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 607; C. 1901. II. 795) und E. T. WHERRY und E. F. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 806; C. 1907. II. 743) wurden unters. Saure und alkalische Lsgg. führen zu denselben Reduktionsprodukten. Die Kurve für die Zersetzungsspannung für Uranylacetat und Uranylнитrat in essigsaurer und Ammoniumcarbonatlsg. weist Knicke auf. Unterhalb der kritischen Grenze wurde ein Nd. erhalten, der beim Erhitzen rot wird; bei allen Verss. mit höherer Kathodenspannung wurde ein Nd. erhalten, der beim Erhitzen schwarz wird. Der Unterschied kann nicht mit einer Verschiedenheit im Reduktionsgrad erklärt werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 170—208. 17/4. [25/3.] Kgl. Techn. Hochsch. Aachen.)
JUNG.

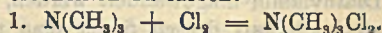
A. Roderburg, *Über die Darstellung reinen Urans.* Nach den Erfahrungen des Vfs. ist die Darst. reinen Urans bisher noch nicht gelungen. Das nach PELIGOTS (C. r. d. l'Acad. des sciences 42. 73) in UCl_4 übergeführte U_3O_8 wurde mit Na in einem Zylinder aus weichem Eisen auf helle Rotglut erhitzt. Das Uran wurde mit A. und W. vom überschüssigen Na und NaCl getrennt, mit Ä. ausgewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Uran war stark durch Eisen, das aus dem Zylinder stammte, verunreinigt. Es zeigte sich im Laufe weiterer Verss., daß bei Verwendung von Gefäßen aus verschiedensten Materialien stets das erhaltene Uran stark verunreinigt war. Ein Vers. mit Urantetrafluorid scheiterte an der geringen Löslichkeit des entstandenen Fluornatriums, das durch Auswaschen nicht von Uran vollständig getrennt werden konnte. Die Verwendung von K statt Na zeigte, daß zwar keine Verunreinigung durch Eisen vorlag, daß aber die Reduktion des UF_4 nur unvollkommen vor sich gegangen war. Weitere Verss. sind in Vorbereitung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 122—29. 17/4. [20/3.] Elektrochem. Inst. Kgl. Techn. Hochschule Aachen.)
JUNG.

Organische Chemie.

Jakob Meisenheimer, *Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.* Vf. hat das Verhalten des Trimethyl- und Triäthylamins gegen unterchlorige S. studiert. Bringt man die Chlorhydrate dieser Trialkylamine mit freier unterchloriger S. in W. zusammen, so beobachtet man keine Einw. Verwendet man statt der Chlorhydrate die freien Amine, so bilden sich die entsprechenden Dialkylchloramine, aber auch nur in ganz geringer Menge. Gute Ausbeuten an den Chloraminen erhält man nur, wenn man Natriumhypochlorit oder noch besser Chlorkalk in Anwendung bringt. Zur Erklärung dieser Rk. nimmt WILLSTÄTTER ein Zwischenprod. (I.) an, dessen Formel man besser nicht vom fünfwertigen N, sondern vom vierwertigen O ableitet (II.). Hiernach erscheinen die Salze der Aminoxyde als Oxoniumsalze. Diese Hypothese gab den Anstoß zur vorliegenden Unters.; denn eine Entscheidung zwischen I. und II. ist für die Auffassung der Stereochemie der Aminoxyde und ihrer Salze von größter Bedeutung. — Wahrscheinlich ist Trimethylamindichlorid das erste Einwirkungsprod. der unterchlorigen S. auf Trimethylamin; Lsgg. von unterchloriger S. oder ihren Salzen



enthalten genügend freies Cl, um die B. einer solchen Verb. möglich erscheinen zu lassen:



Dieser Körper zerfällt rasch in HCl und Dimethylmethylenammoniumchlorid:

2. $N(CH_3)_3Cl_2 = N(CH_3)_2(CH_2)Cl + HCl$. Dieses spaltet sich alsbald in Formaldehyd und Dimethylaminchlorhydrat:



Der Formaldehyd schließlich reagiert mit Hypochlorit unter B. von Dimethylchloramin: $4. N(CH_3)_2H_2Cl + ClONa = N(CH_3)_2Cl + NaCl + H_2O$.

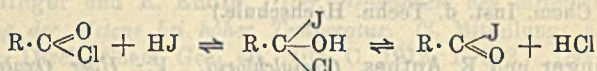
Der Vers. zeigt, daß sich bei der Rk. zwischen Natriumhypochlorit oder Chlorkalk und Trimethyl- oder Triäthylamin große Mengen von Form-, bezw. Acetaldehyd bilden, und zwar ist dieser Aldehyd direkt abgespalten, nicht nachträglich durch Oxydation primär gebildeten Alkohols entstanden. — Bringt man Triäthylamin und Chlor in W. zusammen, so wird sofort Cl verbraucht, und es läßt sich in der Fl. Aldehyd nachweisen. A. wird unter denselben Umständen kaum zu Acetaldehyd oxydiert. Auch hier kann der Aldehyd nur primär durch direkte Abspaltung aus dem tertiären Amin gebildet sein. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die früher angenommene Analogie in der Einw. von unterchloriger S. auf tertiäre Amine mit der von J. v. BRAUN studierten Bromcyanreaktion nicht besteht. — Halogen, welches in nicht ionisierbarer Form an N gebunden ist, wird bei der Verseifung nicht als Halogenwasserstoff abgespalten und gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern durch H ersetzt; das Halogen tritt als solches oder als unterhalogenisaures Salz aus, je nachdem man in saurer oder alkal. Lsg. verseift. Mit dieser Rk. durchaus in Parallele zu setzen ist die Spaltung des Trimethylmethoxylammoniumhydroxyds in Trimethylamin, Formaldehyd und W.

Dimethylchloramin aus Trimethylamin. Das verwendete *Trimethylaminchlorhydrat* wurde durch Dest. von Tetramethylammoniumhydroxyd gewonnen; das übergehende Trimethylamin wurde in HCl aufgefangen, eingedampft und das Chlorhydrat aus A. umkristallisiert. Käufliche Trimethylaminpräparate erwiesen sich als sehr stark verunreinigt. Vf. beschreibt die Darst. des *Dimethylchloramins*, $N(CH_3)_2Cl$, aus Trimethylaminchlorhydrat und Chlorkalk; enthält Monomethyldichloramin. — Gute Ausbeuten erhält man nur bei Verwendung eines großen Überschusses von Chlorkalk. Schwieriger ist es, mit Na-Hypochlorit die richtigen Versuchsbedingungen zu finden. Die abgesprengte Methylgruppe findet man als *Formaldehyd* wieder, und zwar der Hauptsache nach im Destillationsrückstand. — Bei einem Vers. wurden von 6,5 g Trimethylaminchlorhydrat 4 g unverändert wiedergewonnen, während der Rest unter Abspaltung von Formaldehyd zerfiel, und zwar zu $\frac{2}{3}$ zu *Dimethylamin*, zu $\frac{1}{3}$ unter B. von Chloramin. Andere Prodd. entstanden nicht, insbesondere kein N_2 , keine HNO_3 und kein Tetramethylammoniumchlorid.

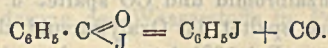
Diäthylchloramin aus Triäthylamin. Das käufliche Präparat von *Triäthylaminchlorhydrat* war nach zweimaligem Umkristallisieren aus A. analysenrein. Liefert mit Chlorkalk in W. ein *Diäthylchloramin*, das noch durch Äthyldichloramin verunreinigt ist. Wenn man keinen Überschuß an Chlorkalk verwendet, so werden die Ausbeuten geringer oder gleich 0. Dafür wird ein Teil des Triäthylamins in *Diäthylamin* umgewandelt. — Mit freier unterchloriger S. liefern die einfachen tertiären Amine keine nennenswerten Mengen von Chloraminen. — Triäthylaminchlorhydrat in Chlorwasser verbraucht kein Chlor; durch Dimethylaminchlorhydrat dagegen wird das Chlorwasser entfärbt. — Die *Umsetzung von freiem Triäthylamin mit Chlorwasser* hat Vf. eingehend studiert. Nach der Gleichung: $2N(C_2H_5)_3 + Cl_2 + H_2O = N(C_2H_5)_3HCl + N(C_2H_5)_2H_2Cl + C_2H_5O$ sollte bei der Wechselwirkung zwischen Cl und Triäthylamin die Hälfte des Triäthylamins in Diäthylamin umgewandelt werden, und die entsprechende Menge Acetaldehyd entstehen. Statt dessen findet man nur halb soviel Diäthylamin und nur $\frac{1}{3}$ Acetaldehyd. Dies ist wohl so zu erklären, daß durch Nebenrkk. mehr S. entsteht,

und dadurch Triäthylamin der weiteren Einw. des Chlors entzogen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1148—61. 12/4. [22/3.] Berlin. Chem. Lab. der Landw. Hochschule.) JOST.

H. Standinger und E. Anthes, *Über die Darstellung und die Reaktionen der Säurehaloide, Säurebromide, bzw. Säurejodide* werden bei der Einw. von HBr, bzw. HJ auf die Säurechloride erhalten. Hierbei lagern sich die Halogenwasserstoffsäuren genau wie W., A. etc. (vgl. STAUDINGER, CLAR, CZAKO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1640; C. 1911. II. 145) an die Chloride an; das unbeständige Anlagerungsprod. zerfällt einerseits in Säurechlorid und HBr, bzw. HJ, und andererseits in Säurebromid, bzw. -jodid und HCl. Durch einen Überschuß an HBr, bzw. HJ wird der Zerfall in der ersten Richtung zurückgedrängt:



Nach diesem Verf. sind *Acetylbromid, -jodid, Diphenylacetamid, Benzoylbromid, -jodid* und *Oxalylbromid* (s. das folgende Ref.) dargestellt worden. Die Einw. von HBr und HJ auf verschiedene Säurechloride erfolgt je nach der Beschaffenheit des Carbonyls verschieden schnell. Oxalylchlorid, das ein relativ ungesättigtes Carbonyl hat, setzt sich leicht mit Halogenwasserstoffsäuren um; Phosgen, dessen Carbonyl infolge der Nachbarschaft zweier Cl-Atome einen ungesättigten Charakter hat, reagiert mit HBr gar nicht, mit HJ nur langsam und bei höherer Temp. Für den Reaktionsverlauf ist ferner die Art der Halogenwasserstoffsäure von Bedeutung. Säurejodide bilden sich im allgemeinen leicht aus Säurechloriden, umgekehrt wird Benzoylchlorid aus Benzoyljodid u. HCl nur in geringer Menge erhalten; zwischen HCl und HBr sind die Unterschiede nicht so groß. Bei der Einw. von HCN auf Acetyl- oder Oxalylchlorid werden keine Säurecyanide gewonnen. Die größere Reaktionsfähigkeit der Jodide gegenüber den Bromiden und die der letzteren gegenüber den Chloriden erklärt sich dadurch, daß das J an das C-Atom lockerer gebunden und daher beweglicher ist als das Br, und dies wieder beweglicher als das Cl ist. So reagiert Benzoyljodid im Gegensatz zu Benzoylchlorid mit Hg; aus Oxalylbromid läßt sich das Halogen leichter abspalten als aus Oxalylchlorid. Benzoyljodid lagert sich an Benzaldehyd leichter an als Benzoylbromid; Benzoylchlorid tritt gar nicht in Rk. Die Säurejodide sind bei höherer Temp. viel unbeständiger als die Bromide und Chloride und spalten leichter CO ab nach der Gleichung:



Acetylbromid. Beim Einleiten von HBr in Acetylchlorid unter Kühlung. — *Acetyljodid.* Beim Einleiten von HJ in Acetylchlorid in der Kälte. — *Diphenylacetyljodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{COJ}$. Beim Einleiten von HJ in Diphenylacetylchlorid in Bzl. Schwachgelbe Krystalle aus PAe., F. 46°; verändert sich beim Stehen an feuchter Luft; spaltet beim Erhitzen auf 150° im CO₂-Strom CO ab. — *Benzoylbromid.* Aus dem Benzoylchlorid mittels HBr bei 100°. — *Benzoyljodid*, C₇H₅OJ. Aus Benzoylchlorid und HJ. Farblose Fl., Kp.₁₀ 109—109,5°; färbt sich bald gelblich und dann rotgelb. — Schüttelt man nach den Angaben von STRAUS u. HÜSSY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2171; C. 1909. II. 363) Benzoylchlorid, Benzoylbromid und Benzoyljodid in Ä. mit W. bei 0°, so wird das Jodid schneller zersetzt als das Bromid u. Chlorid; bei keinem der Säurehalogenide ist jedoch die Halogenabspaltung vollständig. — Benzoyljodid setzt sich mit Hg bei gewöhnlicher Temp. nur langsam um, schneller bei 120—130°. In Bzl. verläuft die Rk. langsamer, in äth. Lsg. leicht, aber in anderer Richtung; unter Spaltung des Ä. entstehen Benzoesäure-

äthylester und C_6H_5J . — Benzoyljodid ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Beim Erhitzen auf 190° werden neben einem asphaltartigen Prod. J und Benzoesäure erhalten. Destilliert man das Jodid durch ein auf 500° erhitztes Rohr unter 15—25 mm Druck, so zerfällt es teilweise in J, CO und Jodbenzol. Bei 700° verläuft die Rk. ähnlich unter stärkerer Zers. Benzoylbromid wird bei 700° unter B. von Brombenzol zers., bleibt aber bei 500° größtenteils unverändert. Beim Benzoylchlorid tritt weder bei 500° , noch bei 700° Zers. ein. — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Benzoyljodid entsteht das *Jodbenzylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$; farblose Krystalle aus PAe., F. ca. 60° ; wird an der Luft sofort braun. — Benzoylbromid reagiert nur langsam mit Benzaldehyd unter B. von Brombenzylbenzoat (CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2475). — Benzoylchlorid reagiert nicht mit dem Aldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1417—26. 26/4. [12/4.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Standinger und E. Anthes, *Oxalylchlorid*. V.: *Über Oxalylbromid und Versuche zur Darstellung von Dikohlenoxyd*. Oxalylchlorid gibt in Essigesterlag. mit Zn statt des erwarteten *Dikohlenoxyds*, $OC : CO$, nur CO. Oxalylbromid geht in äth. Lsg. das gleiche Verhalten. Das Kohlenoxyd kann bei diesen Verss. durch primäre Spaltung des Chlorids, bezw. Bromids entstanden sein; ein sicherer Schluß auf die Unbeständigkeit des Dikohlenoxyds kann hier nicht gezogen werden. Bei der Einw. von Hg auf das Bromid entstehen CO u. $HgBr$; da nun $HgBr$ das Bromid nicht angreift, und es nicht $COBr$, u. CO spaltet, so kann die Rk. hier nur unter primärer B. des Dikohlenoxyds erfolgt sein, das sich gleich weiter in CO spaltet: $COBr \cdot COBr \rightarrow CO : CO \rightarrow 2CO$. Demnach ist das Dikohlenoxyd, wenigstens bei gewöhnlicher Temp., nicht existenzfähig.

Oxalylbromid, $COBr \cdot COBr$. Beim Einleiten von HBr in Oxalylchlorid unter Eiskühlung oder in geringer Menge aus wasserfreier Oxalsäure mittels PBr_3 und $POBr_3$ bei 50° . Schwach gelbgrüne Krystallmasse, F. $-19,5^\circ$; Kp_{720} $102-103^\circ$; Kp_{10} $16-17^\circ$. Läßt man auf das Bromid Kalium oder fl. Kalium-Natriumlegierung einwirken, so erhält man einen äußerst explosiven Körper, der als das Dioxyacetylenkalium, $KOC : COK$, anzusprechen ist und vielleicht mit dem von NIETZKI u. BENCKISER bei der K-Darst. erhaltenen, explosiven Nebenprod. identisch ist. — Bei der Einw. von W. auf das Oxalylbromid entstehen CO, CO_2 u. HBr. Mit Benzaldehyd in PAe. gibt das Bromid das *Additionsprod.*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, das sich aus CS_2 in weißen Krystallen ausscheidet, bei 131° unter Zerfall in Benzaldehyd, Benzalbromid und CO spaltet u. beim Kochen mit Anilin Oxanilid liefert. Beim Stehen spaltet das Oxalylbromid allmählich Br ab, schneller unter der Einw. des Lichtes. Bei 100° ist es noch recht beständig, zerfällt aber beim Erhitzen auf $150-200^\circ$ in CO_2 , Br u. $COBr_2$. — *Bromphosgen*, $COBr_2$. Schm. unterhalb -80° ; Kp_{11} -8° bis -6° ; zers. sich in ein bis zwei Tagen unter B. von CO u. Br. In Ggw. von $AlCl_3$ ist die CO-Abspaltung sehr lebhaft. Beim Schütteln mit Hg wird Br leicht abgegeben. Zerfällt bei $100-150^\circ$ sehr schnell in seine Bestandteile. — Bei der Einw. von Dimethylanilin in Ä. auf das Oxalylbromid unter Eiskühlung entstehen Dimethylaminbenzoesäure, Krystallviolett und Tetramethyldiaminobenzil.

Oxalylchlorid. Das aus Oxalsäure und PCl_5 dargestellte Chlorid ist stets durch PCl_5 verunreinigt, von dem es durch Einleiten von Cl, Abgießen von dem entstandenen PCl_5 , Schütteln mit Hg und Destillieren befreit werden kann. Von Hg, Na, Ag u. Mg wird es bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen. Mg gibt in äth. Lsg. in Ggw. von J einen braunen pulverigen Nd. Beim Überleiten von Chloriddämpfen bei 200° über Ag erfolgt fast vollständige Umsetzung unter CO-Bildung. Zinkspäne zeigen unter gleichen Bedingungen fast gar keine Rk. Mit

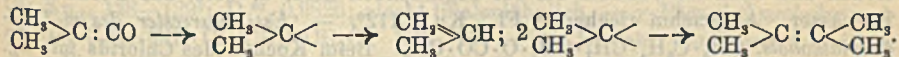
K oder K-Na-Legierung reagiert das Chlorid nicht. Es ist beständiger als das Bromid und kann auf 200° erhitzt werden, ohne daß Phosgenbildung eintritt. Dagegen erfolgt bei 340° im Rohr vollständiger Zerfall in CO u. COCl₂. Mit Benzaldehyd in PAe. gibt das Chlorid die Verb. C₆H₅·CHCl·O·CO·CO·O·CHCl·C₆H₅, die sich aus CS₂ umkrystallisieren läßt, sich bei raschem Erhitzen bei ca. 212° zers., aber auch schon bei tieferer Temp. CO abspaltet. — Oxalyljodid konnte biher nicht dargestellt werden. Sowohl bei der Einw. von HJ auf Oxalylchlorid, als auch bei der Umsetzung des Chlorids mit NaJ in Essigester werden CO u. J erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1426—37. 26/4. [12/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

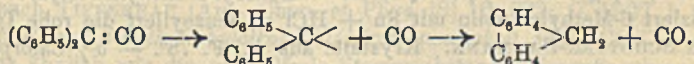
H. Staudinger und R. Endle, *Über Reaktionen des Methylens. IV.: Über die Zersetzung der Ketene bei hoher Temperatur.* (3. Mitteilung: s. STAUDINGER, KUPFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 501; C. 1912. I. 892.) Das Dikohlenoxyd (s. vorhergehendes Ref.) ist nicht existenzfähig, sondern geht unter Sprengung der Äthylenbindung in CO über, während sonst die Äthylenderivate auffallend beständig sind und auch bei hoher Temp. nicht in Methylenderivate zerfallen. Zwischen den eigentlichen Äthylenkörpern und dem Dikohlenoxyd bilden die Ketene einen Übergang. Ihr Verhalten bei hoher Temp. wird untersucht, um die Festigkeit der Äthylenbindung hier mit der der anderen Verbb. zu vergleichen. Bekanntlich polymerisieren sich die Ketene spontan oder bei geringer Temperaturerhöhung, und zwar besonders leicht zu Cyclobutanderivaten, die sich durch weitere Temperatursteigerung wieder entpolymerisieren lassen. Bezüglich des Verhaltens der Ketene bei hohen Temp. liegen Beobachtungen von SCHMIDLIN und BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2821; C. 1910. II. 1746) vor, die aus Aceton oberhalb 600° statt des Ketens Äthylen und CO erhielten:



und von DIELS u. WOLF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 689; C. 1906. I. 1005; vgl. DIELS, MEYERHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 355; C. 1907. I. 631), welche den Zerfall des Kohlensuboxyds in Kohlenstoff und CO beobachteten. Wie die Vf. gefunden haben, werden *Dimethyl-* und *Diphenylketen* in verd. Zustände bei hoher Temp., — die Ketenedämpfe werden im Vakuum über eine auf 600—700° erhitzte Silberspirale geleitet, — glatt zers. Dimethylketen spaltet CO ab, u. das unbeständige Dimethylmethylen geht teils durch Polymerisation in *Tetramethyläthylen*, teils unter Wanderung des Wasserstoffs in *Propylen* über:



Das Diphenylketen liefert unter Spaltung der Äthylenbindung primär CO und Diphenylmethylen, das unter Wanderung von Wasserstoff in *Fluoren* übergeht:



Hiernach nehmen die Ketene bezüglich der Beständigkeit der Äthylenbindung die erwartete Zwischenstellung zwischen den Äthylenkörpern und dem Dikohlenoxyd ein. Die Beständigkeit der gewöhnlichen Äthylenbindung wurde an dem *Diphenyläthylen*, dem *Tetraphenyläthylen* und dem *Diphenyldichloräthylen* geprüft, die beim Erhitzen unter obigen Bedingungen unverändert blieben. Die Beständigkeit eines Äthylenderivat hängt demnach vollständig von der Beständigkeit der sie zusammensetzenden Methylenverbb. ab. *Phenylisocyanat* und *Phenylsenföf*, die

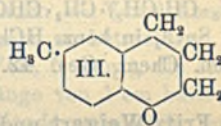
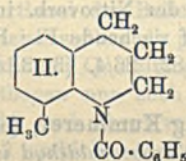
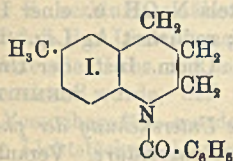
nach ihrem Bau in gleicher Weise wie die Ketene zerfallen können, sind unter den Bedingungen, unter denen die Ketene die Spaltung erleiden, beständig.

Diphenylmethan geht im Vakuum bei 600—700° vollständig unzersetzt über, während GRAEBE beim Durchleiten der Substanz durch ein rotglühendes Rohr Fluoren erhielt. — *Diphenylbrommethan* liefert bei ca. 250° *Tetraphenyläthylen*; das gleiche ist der Fall beim Überleiten der Br-Verb. im Vakuum bei 700° über Ton-scherben. — *Diphenylchlormethan* liefert unter gleichen Bedingungen ebenfalls *Tetraphenyläthylen*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1437—42. 20/4. [12/4.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. v. Braun, A. Grabowski und G. Kirschbaum, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. IX.* Der Einfluß, den der Eintritt von Methyl in geruchchemischer Hinsicht ausübt, wird an Verb. der Phenyläthan- und Phenylpropanreihe untersucht. Für die Darst. methylierter Alkohole und Aldehyde dieser beiden Reihen sollte das Verf., nach dem v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2337; C. 1910. II. 1808) von Chinolin aus über das γ -Phenylpropylchlorid zum Hydrozimtalkohol und Hydrozimtaldehyd gelangte, auf Verb. der Indol- und Chinolingroupen angewandt werden. Dies läßt sich aber leicht nur bei dem im Benzolkern methylierten Chinolin durchführen. Die im Benzolkern methylierten Indole lassen sich zu wenig glatt im Pyridinkern hydrieren. Bei den in der Seitenkette methylierten Indolen tritt eine weitere Komplikation ein, indem die gleichzeitige Anwesenheit von Phenyl und Methyl in γ -, resp. β -Stellung zum Cl das letztere so reaktions-träge macht, daß es nicht durch OH ersetzt werden kann. Das obige Verf. kommt demnach hier nicht in Frage. Für die Darst. der im folgenden erwähnten Verb., soweit sie nicht schon bekannt sind, ergeben sich andere Methoden. — Der Einfluß des Eintrittes von Methyl auf die Geruchseigenschaften ist beim *m*-Tolyläthylalkohol und γ -*m*-Tolylpropylalkohol sehr gering. Er ist ein klein wenig größer bei dem Phenylmethyläthylalkohol, dem γ -Phenyl- γ -methylpropylalkohol, dem Hydratropaaldehyd und dem β -Methylhydrozimtaldehyd, und äußert sich im wesentlichen darin, daß der Geruch gegenüber den nichtmethylierten Verb. schwächer wird. Der Geruch des γ -Phenyl- β -methylpropylalkohols erinnert nicht an den Phenyläthylalkohol, sondern an Linalool; der α -Methylhydrozimtaldehyd besitzt, wie schon v. MILLER und ROHDE beobachtet haben, charakteristischen Fliedergeruch.

m-Tolyläthylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Man schm. das Benzoyl-*m*-tolyläthylamin (F. 65°) mit PCl_5 zusammen, destilliert bis 150° unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum bis zur beginnenden Zers. u. zers. das Destillat mit Eiswasser. Angenehm riechende Fl., Kp.₂₃ 112°. — *Essigsäureester des m*-Tolyläthylalkohols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Beim Kochen des Chlorids mit Eg. und Na-Acetat. Fruchtartig riechende Fl., Kp.₁₈ 130°. — *m*-Tolyläthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Beim Kochen des Acetats mit alkoh. KOH. Angenehm riechende Fl., Kp.₁₈ 123—125°; D.₂₀ 1,001. — *Benzoyl-6-methyltetrahydrochinolin* (I.). Man reduziert 6-Methylechinolin mit Sn + HCl u. benzyliert die rohe Tetrahydrobase nach SCHOTTEN-BAUMANN. Krystalle aus A., F. 78°. — *o*- γ -Chlorpropylbenz-p-toluidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Man schm. die Benzoylverb. mit PCl_5 bei 120° zusammen, erhitzt auf 140° und zers. nach dem Abkühlen mit Eiswasser. Krystalle aus A., F. 151°; wl. in A. und Ä. — *Salzsaures o*- γ -Chlorpropyl-p-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{NH}_2$, HCl. Beim Erhitzen des Chlorpropylbenz-toluidid mit konz. HCl im Rohr auf 120—125°. Krystalle aus Ä. + A., F. 183°; reizt zum Niesen. — *Benzoyl-8-methyltetrahydrochinolin* (II.). Nadeln aus A., F. 100°, in A. etwas weniger l. als die 6-Methylverb. — *o*- γ -Chlorpropylbenz-o-toluidid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONCl}$. Krystalle (aus A.), F. 112°. — *Salzsaures o*- γ -Chlorpropyl-

o-toluidin, $C_{10}H_{14}ClN, HCl$. Aus der zuletzt beschriebenen Benzoylverb. mittels konz. HCl im Rohr bei höchstens 115° . F. 172° . — *PtCl*₄-Salz, $C_{20}H_{30}N_2Cl_4Pt$. Rot, F. 191° ; unl. — *3-Methyl-6-chlorphenylpropylchlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus diazotiertem salzsaurem Chlorpropyl-*p*-toluidin mittels Kupferpulver. Gelbliches, leicht bewegliches Öl, Kp.₉ 125° ; riecht nach Apfelsinenschalen. — *p*-Methylchroman (III.). Man diazotiert Chlorpropyl-*p*-toluidin in schwefelsaurer Lsg., erwärmt die Lsg., nimmt das entstandene Chlorpropyl-*p*-kresol mit Ä. auf und erwärmt das rohe Phenol mit Alkali auf dem Wasserbade. Pfefferminzartig riechende, schwach gelbliche Fl., Kp.₁₂ 107° ; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. — *m*-Tolylpropylchlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus diazotiertem, salzsaurem Chlorpropyl-*p*-toluidin mittels alkal. $SuCl_2$ -Lsg. Angenehm riechende Fl., Kp.₁₄ 130° . — *Acetat des m-Tolylpropylalkohols*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Bei 20-stdg. Kochen des Tolylpropylchlorids mit Eg. u. Na-Acetat. Fl., Kp.₁₀ 136° . — γ -*m*-Tolylpropylalkohol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem Acetat mittels alkoh. KOH . Kp.₁₄ 140° ; D.₄²⁰ 0,9609.



β -Methylhydrozimtsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl, Kp.₉ 118° . — γ -Phenyl- γ -methylpropylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem Ester mittels $Na + A$. neben der β -Methylhydrozimtsäure. Kp.₁₆ 134° ; D.₄²⁰ 0,9834. — γ -Methyl- γ -phenylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus dem Alkohol mittels rauchender HCl bei 120° . Kp.₁₇ $114-116^{\circ}$. Gibt mit $AlCl_3$ in PAe. geringe Mengen eines hochmolekularen, chlorfreien Prod. und minimale Mengen eines KW-stoffs vom Kp.₁₀ $90-100^{\circ}$. — *Isobutylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Bei der Einw. von Na in Ä. auf das Chlorid. Kp. $174-175^{\circ}$; D.₄²⁰ 0,8625. — γ -Methyl- γ -phenylpropylbromid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus dem Alkohol u. rauchender HBr bei 120° . Kp.₈ $103-110^{\circ}$; reagiert mit Na-Malon- und Acetessigester in normaler Weise. — *2,7-Diphenyloctan*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus dem Bromid mittels Na in Ä. neben Isobutylbenzol. Glycerinähnliche Fl.; Kp.₁₀ $192-193^{\circ}$; D.₄²⁰ 0,9539.

γ -Phenyl- β -methylpropylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Bei der Reduktion des α -Methylhydrozimtsäuremethylesters mittels $Na + A$. Ziemlich dickes Öl; Kp.₁₆ $128-129^{\circ}$; D.₄²⁰ 0,9826; riecht linaloolähnlich. — γ -Phenyl- β -methylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Kp.₁₇ $112-114^{\circ}$; ist sehr wenig reaktionsfähig. — γ -Phenyl- β -methylpropylbromid, $C_{10}H_{16}Br$. Fl., Kp.₉ 110° . — *2,5-Dibenzoylhexan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Bromid mittels Na in Ä. Dickes Öl; Kp.₈ $186-188^{\circ}$; D.₄²⁰ 0,9457.

Der nach TIFENEAU (Ann. Chim. et Phys. [8] 10. 322; C. 1907. I. 1577) dargestellte β -Phenyl- β -methyläthylalkohol (*Hydratropaalkohol*), $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, riecht ganz ähnlich wie die methylfreie Stammsubstanz. Neue Synthesen wurden versucht, ausgehend 1. von der β -Methylhydrozimtsäure, 2. vom Skatol, u. 3. vom Phenylmethylcarbinol. Die beiden ersten Verbb. führen zu dem nicht weiter umwandlungsfähigen Chlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Der Vers., in dem dem Phenylmethylcarbinol entsprechenden Bromid mittels Mg u. Chlormethyläther die Kohlenstoffkette zu verlängern, hatte keinen Erfolg. Mg wirkt fast nur synthetisch. Man erhält das bei $121-122^{\circ}$ sd. *2,3-Diphenylbutan*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. — β -Methylhydrozimtsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp.₁₁ 114° . — β -Methyl-

hydrozimsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F. 98,5°; zl. in W.; unl. in NaOH. — *Amin*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus dem Säureamid mittels Bromlauge. Intensiv riechende Fl.; Kp.₃₁ 104°; zieht an der Luft Wasser und CO₂ an. — $C_{18}H_{25}N_2Cl_6Pt$. Gelb; F. 229° (Zers.); wl. in W. — *Pikrat*. Gelb; F. 180°. — *Benzoylverb.*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus A.; F. 85°. — *Chlorid*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Man behandelt das eben beschriebene Benzoylderivat in der beim m-Tolyläthylbenzamid angegebenen Weise mit PCl₅, oder man verseift das von v. BRAUN und KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1263; C. 1912. I. 1909) beschriebene o-β-Chlorisopropylbenzanilid mit HCl bei 115–120°, diazotiert das erhaltene Chlorhydrat, HCl, H₃N·C₆H₄·CH(CH₃)·CH₂Cl, u. behandelt die Diazoniumsalzlg. mit alkal. SnCl₂. Fl. Kp.₂₂ 98–100°. — *γ-Phenyl-γ-methylpropyljodid*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Beim Kochen des entsprechenden Chlorids in alkoh. Lsg. mit NaJ. Fl.; Kp.₁₄ 132°. — *Nitroverb.*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Aus dem Jodid mittels AgNO₃, neben dem Salpetrigsäureester, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. Schwach gefärbte Fl.; Kp.₁₃ 138°. — *β-Methylhydrozimtaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Aus der Nitroverb. in A. mittels NaOH u. einer Lsg. von SnCl₂ in konz. HCl. Scharf riechende Fl.; Kp.₉ 110°; reduziert Ag-Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1266–82. 26/4. [31/3.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)
SCHMIDT.

Fritz Weigert und Ludwig Kummerer, *Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoessäure*. Veranlaßt durch KAILAN (S. 621) veröffentlichen Vff. ihre bisher erhaltenen Resultate. Die quantitative Unters. der Rk.: $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} NO_2 \\ \diagdown \\ COH \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot \begin{matrix} NO \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ bietet besonderes Interesse, weil sie als eine sehr einfache isomere Umlagerung zu betrachten ist. Durch einen besonderen Vers. wurde festgestellt, daß neben der intramolekularen Oxydation der Aldehydgruppe eine weitere Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht stattfindet. — Zur quantitativen Verwertung der Resultate war es wichtig, in homogenen Lsgg. zu arbeiten. Da die o-Nitrosobenzoessäure in den meisten Lösungsmitteln wl. ist, fällt sie schon nach kurzer Belichtung aus, wobei sie sich hauptsächlich an den Gefäßwandungen festlegt und so die Lichtverhältnisse verändert. Beim Sieden ist die Löslichkeit größer; doch tritt dann Zers. und Braunfärbung ein. Am meisten befriedigte Aceton als Lösungsmittel; in diesem tritt auch bei einer Säurekonzentration von 0,3% ein Nd. nicht auf. Daher wurde Aceton bei allen Verss. als Lösungsmittel benutzt. — Die *quantitative Best. der o-Nitrosobenzoessäure neben o-Nitrobenzaldehyd* geschah, nachdem verschiedene Methoden, besonders die Titration, vergeblich probiert worden waren, durch Leitfähigkeitsmessung. Da die elektrolytische Dissoziation der o-Nitrosobenzoessäure in absol. acetonischer Lsg. sehr gering ist, wurden zu jeder Messung je 5 ccm aus der Versuchslsg. herauspipettiert und mit 20 ccm Leitfähigkeitswasser versetzt. Dieses Verdünnungsverhältnis erwies sich als besonders empfindlich für kleine Konzentrationsänderungen der S.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe; die Versuchsgefäße waren LEYBOLDSche Tröge aus Spiegelglas. In der Regel wurden 3 identische prismatische Tröge von den inneren Dimensionen 80 × 25 × 25 mm, die nebeneinander standen und durch schwarzes Papier voneinander getrennt waren, verwendet. Die Vorderwand war 23 cm vom Brennerrohr der Lampe entfernt, und im Zwischenraum war zur Abschirmung der Wärmestrahlen ein großes Wasserfilter aufgestellt, das von fließendem W. durchströmt war. Bei stundenlang dauernden Verss. überschritt die Temp. in den Bestrahlungsgefäßen nicht 17,5–20°. Außer den sichtbaren Strahlen des Quecksilberbogens konnte nur die ultraviolette Liniengruppe bei 365 μm in merklicher Intensität in die Lsgg. eindringen. Außer dem Wasserfilter

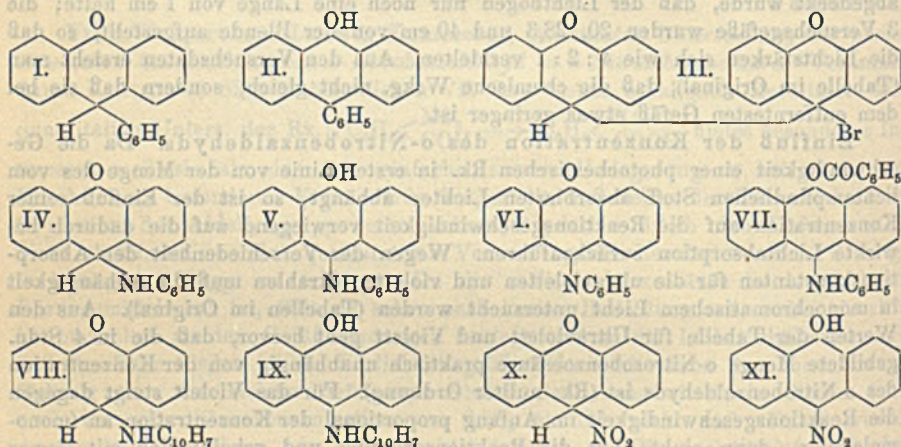
konnten in den Strahlengang Filtertröge mit einer Flüssigkeitsdicke von 1 cm eingeschaltet werden, die mit W., mit Nitrosodimethylanilinlsg. oder mit Chininsulfatlösung gefüllt waren. Die erste Lsg. absorbierte das Violett und Blau praktisch vollständig und ließ die ultravioletten Linien bei $365 \mu\mu$ größtenteils durch; das zweite Filter blendete das Ultraviolett vollständig ab und schwächte das Violett in geringer Weise. Nur diese beiden Liniengruppen des Quecksilberlichtes sind photochemisch wirksam, da hinter einer 3%ig. Chininsulfatlsg., welche alle Strahlen außer Ultraviolett und Violett durchläßt, keine merkliche B. von o-Nitrosobenzoesäure zu beobachten war.

Die von den einzelnen Lagg. absorbierten Lichtmengen wurden quantitativ auf photometrischem Wege gemessen (POHL, PRINGSHEIM); die Werte sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. — In besonderen Verss. wurde nachgewiesen, daß die Resultate reproduzierbar sind. Auch Verss., die nicht gleichzeitig ausgeführt waren, ergaben gleiche Resultate. — Rühren der bestrahlten Fl. ist ohne Einfluß; die gewonnenen Resultate sind praktisch identisch. — Die B. der S. verläuft annähernd proportional der Belichtungsdauer. — Verss. über den Einfluß der Lichtintensität sind einstweilen als provisorische zu betrachten. Man führte die Verss. aus mit einer kleinen Quarzlampe (70 Volt, 5 Amp.), die so weit abgedeckt wurde, daß der Lichtbogen nur noch eine Länge von 1 cm hatte; die 3 Versuchsgefäße wurden 20, 28,3 und 40 cm von der Blende aufgestellt, so daß die Lichtstärken sich wie 4 : 2 : 1 verhielten. Aus den Versuchsdaten ersieht man (Tabelle im Original), daß die chemische Wrkg. nicht gleich, sondern daß sie bei dem entferntesten Gefäß etwas geringer ist.

Einfluß der Konzentration des o-Nitrobenzaldehyds. Da die Geschwindigkeit einer photochemischen Rk. in erster Linie von der Menge des vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Lichtes abhängt, so ist der Einfluß seiner Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorwiegend auf die dadurch bewirkte Lichtabsorption zurückzuführen. Wegen der Verschiedenheit der Absorptionskonstanten für die ultravioletten und violetten Strahlen muß die Abhängigkeit in monochromatischem Licht untersucht werden (Tabellen im Original). Aus den Werten der Tabelle für Ultraviolett und Violett geht hervor, daß die in 4 Stdn. gebildete Menge o-Nitrosobenzoesäure praktisch unabhängig von der Konzentration des o-Nitrobenzaldehyds ist (Rk. nullter Ordnung). Für das Violett steigt dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang proportional der Konzentration an (monomolekular), dann sinkt aber die Reaktionsordnung und scheint sich mit immer steigender Konzentration des Aldehyds asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Man hat hier ein neues Beispiel dafür, daß man bei photochemischen Rkk. nicht von einer Reaktionsordnung sprechen kann, da sie bei verschiedenen Konzentrationen und Wellenlängen des erregenden Lichtes wechselt. Für violettes Licht sind absorbierte Lichtmenge und Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional, wenn auch die Form der Abhängigkeit eine ähnliche ist. Bei gemischter Bestrahlung verd. Lagg. von o-Nitrobenzaldehyd entfällt der Hauptteil der chemischen Wrkg. auf das ultraviolette Licht, bei konzentrierteren dagegen auf das violette. — Zum Schluß gehen Vff. noch kurz auf die KAILANSche Unters. ein, deren Resultate nur als qualitative oder höchstens halbquantitative zu betrachten sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1207—18. 12/4. [29/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Kurt H. Meyer und Albert Sander, *Zur Kenntnis des Anthracens. III. Über Derivate des Anthrons.* (Forts. von LIEBIGS Ann. 379. 37; C. 1911. I. 886.) Der eine der Vff. hat früher (l. c.) gezeigt, daß das meso-Phenol des Anthracens in zwei desmotropen Formen (Anthranol und Anthron) existiert, von denen die Ketoform die stabilere ist. Auch Anthrahydrochinon und sein Monomethyläther wurden in

desmotropen Formen erhalten, doch waren hier die Enole stabil. Die Vff. haben jetzt den Einfluß der Substitution in p-Stellung auf die Desmotropie untersucht. Es hat sich ergeben, daß das von BAEYER (LIEBIGS Ann. 202. 54) beschriebene *Phenylanthranol* in Wirklichkeit *Phenylanthron* (I.), d. h. das Keton, ist. Es läßt sich in das ziemlich unbeständige wahre *Phenylanthranol* (II.) überführen. *p*-Aminoanthron konnte nur in ziemlich unreinem Zustande erhalten werden. Aus Bromanthron entsteht mit Ammoniak nicht Aminoanthron, sondern Bromdianthron. Mit Anilin konnte dagegen *p*-Anilidoanthron (IV.) erhalten werden, das durch Alkalien in *p*-Anilidoanthranol (V.) übergeführt wird. Letzteres wird sehr leicht zu Anthrachinonanil oxydiert. Ähnlich wie die Anilidoverbb. verhalten sich die β -Naphthylamidoverbb. Das *Nitroanthron* (X.) läßt sich, wie schon MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 330. 177; C. 1904. I. 890) gezeigt hat, in eine rote, alkalilösliche Form umwandeln. Letztere hat MEISENHEIMER als *Isonitroanthron* angesehen, während sie nach Ansicht der Vff. *Nitroanthranol* (XI.) ist. Die Vff. haben dann das Gleichgewicht der Anthronderivate in Lsg. bestimmt. Sie fanden beim Gleichgewicht in 0,1% ig., alkoh. Lsg. folgende Prozentzahlen für Enol: Anthron 11; Nitroanthron 3; Phenylanthron 30; Methoxyanthron ca. 40; Anilidoanthron ca. 80 u. Oxanthron 96. In Eg. enthält Anthron beim Gleichgewicht nur 1,3% Enol.

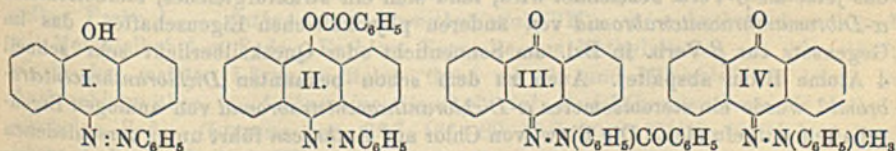


Experimenteller Teil. Die bisher als *Phenylanthranol* beschriebene Verb. ist *Phenylanthron*. Gelbstichig weißer Körper. Ohne Fluoreszenz l. Das wahre *Phenylanthranol* (II.) entsteht aus Phenylanthron durch Lösen in h. Alkali und Fällung mit H_2SO_4 unter Eiskühlung. Schwefelgelber Nd. Mit intensiver Fluoreszenz l. Geht beim Umkrystallisieren, sowie beim Stehen wieder in Phenylanthron über. Anthranol u. Phenylanthranol lassen sich durch Titration mit Bromlsg. bis zum Verschwinden der Fluoreszenz bestimmen.

Bromanthron liefert mit Ammoniak in Bzl. nicht Aminoanthron, sondern *9*-Bromdianthron, $C_{28}H_{17}O_2Br$ (III.). Bernstein gelbe Krystalle aus Xylol. F. 187°. Spaltet beim Erhitzen leicht HBr ab u. liefert *Bianthron* vom F. 241°. — *Aminoanthranol* entsteht aus Benzolazoanthranol durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge. Citronengelbe Flocken. Läßt sich nicht rein erhalten. Geht sehr leicht in Anthrahydrochinon über. — *Anilidoanthron*, $C_{20}H_{15}ON$ (IV.). Aus Bromanthron u. Anilin in Bzl. Schwaebgelbstichige Nadeln aus Chlf. + PAe. Sintert bei 146° unter Rotfärbung. F. 154—156°, wl. in k. A., ll. in h. A. unter Enolisierung. Liefert beim Lösen in alkoh. KOH u. Ausfällen mit Eg. u. W. *Anilidoanthranol*, $C_{20}H_{15}ON$ (V.). Dunkelrotbraune Krystalle aus A. + W., F. 155°, ll. mit orangeroter Farbe und

gelbgrüner Fluoreszenz in den meisten Lösungsmitteln. Geht in Lsg. leicht durch Oxydation über in *Anthrachinonanil*, $C_{20}H_{18}ON$ (VI.). Aus der alkal.-alkoh. Lsg. vom Anilidoanthron mit Ferricyankalium. Rote Nadeln aus Lg. F. 123—124°, ll. mit tieferer Farbe in den meisten Lösungsmitteln. Entsteht auch aus Dibromanthron und Anilin. — *Anilidoanthranolbenzoat*, $C_{27}H_{10}O_2N$ (VII.). Aus Anilidoanthron mit Pyridin und Benzoylchlorid. Gelbe Blätter aus Chlf.-PAe. F. 226°, l. in h. A. mit tiefgelber Farbe u. geringer grünblauer Fluoreszenz. — β -*Naphthylaminoanthron*, $C_{24}H_{17}ON$ (VIII.). Aus Bromanthron und β -Naphthylamin in Bzl. Gelbe Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 179—180°, swl. in k. A. Liefert durch Lösen in Alkali und Fällen mit S. β -*Naphthylaminoanthranol*, $C_{24}H_{17}ON$ (IX.). Blauschwarze Nadeln aus Essigester-Lg. F. 187—188°. Die Lsgg. sind tieforange gefärbt und fluorescieren gelbgrün. Liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium *Anthrachinon- β -naphthylimid*. Dunkelrote Krystalle aus Bzn. F. 167—168°. — *Nitroanthron* (X.). Aus Anthron und rauchender Salpetersäure in Eg. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl.-Lg. F. 136—137°. Liefert durch Lösen in h. Alkali und Fällen mit S. in der Kälte *Nitroanthranol* (XI.), d. h. die rote, von MEISENHEIMER als *Isonitroanthron* beschriebene Substanz. — *Nitroanthranolacetat*, $C_{16}H_{11}O_4N$. Aus Nitroanthron mit Pyridin und Acetylchlorid. Citronengelbe Blättchen oder Nadeln aus Chlf.-PAe. Sintert bei 174°, wird wieder fest und schm. bei 182°. — *Nitroanthranolbenzoat*, $C_{21}H_{15}O_4N$. Analog gewonnen. Bernsteingelbe Prismen aus Chlf.-PAe. F. 238° unter Zers., wl. in A. (LIEBIGS Ann. 396. 133—51. 19/3. 1913. [21/12. 1912.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

Kurt H. Meyer und Karl Zahn, *Zur Kenntnis des Anthracens. IV. Über Oxyazoverbindungen und Chinonphenylhydrazone der Anthracenreihe*. Die Vf. haben das Benzolazoanthranol (I.) untersucht, in der Hoffnung, auch hier (vgl. vorst. Ref.) die beiden desmotrop-isomeren Formen, das Benzolazoanthranol u. das Anthrachinonphenylhydrazon fassen zu können. Es gelang aber hier nicht, letztere Verb., d. h. die Ketoform, zu isolieren. Hier verläuft also die Umlagerung zwischen dem Enol u. dem Keton unendlich viel rascher, als es bei den anderen Anthracenphenolen der Fall ist. Um nun zu entscheiden, welche Formel der fraglichen Verb. tatsächlich zukommt, haben die Vf. die Benzoylderivate der beiden Formen dargestellt, nämlich den *Benzoyl-ester des Benzolazoanthranols* (II.) durch Benzoylieren der fraglichen Verb. in alkoh. Lsg. und *Anthrachinonbenzoylphenylhydrazon* (III.) aus Dibromanthron u. Benzoylphenylhydrazin. Da die erstgenannte Benzoylverb. in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt, während das Phenylhydrazon ganz andere Eigenschaften hat, ist es sehr wahrscheinlich, daß die fragliche freie Verb. das Benzolazoanthranol ist. Immerhin ist es auffällig, daß das letztere in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden gefärbt ist. Möglicherweise liegt also in den Lsgg. ein Gleichgewicht beider Formen vor.



Benzolazoanthranol liefert bei der Acylierung in alkoh. Lsg. die erwähnte O-Benzoylverb. (II.), beim Alkylieren mit Dimethylsulfat aber das *Methylphenylhydrazon des Anthrachinons* (IV.), d. h. das N-Methylderivat der isomeren Ketoverb. Alkylierung und Acylierung vermögen also gar nichts über die Konstitution des Ausgangskörpers auszusagen, da sie ja Derivate der beiden verschiedenen

Formen liefern. Die tieffarbige, alkal.-alkoh. Lsg. des Benzolazoanthranols stellt das Natriumsalz des echten Oxyazokörpers dar. Aus diesem entsteht durch Austausch der Sauerstoffester, durch Addition dagegen das Derivat des isomeren Hydrazons.

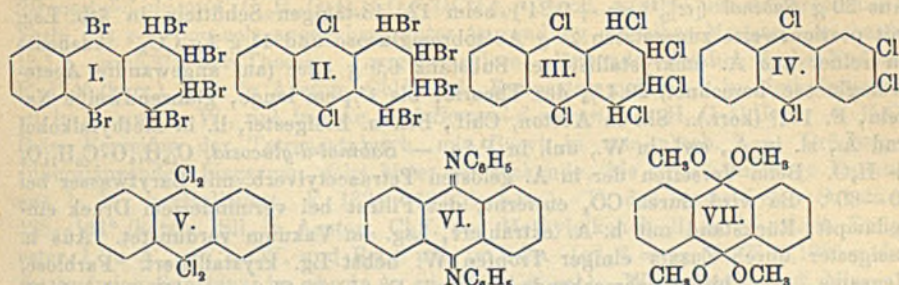
In gleicher Weise erklären die Vf. im Gegensatz zu AUWERS auch die Rkk. der *aliphatischen Oxyazokörper* vom Typus des Benzolazoacetylaceton. Danach würde der letztgenannte Körper, obwohl er bei der Benzoylierung ein N-acyliertes Hydrazonderivat liefert, vielleicht ein echter Oxyazokörper sein.

Experimenteller Teil. *Benzolazoanthranol* (I.). Aus Dibromanthron und Phenylhydrazin in A. Rote Blättchen aus Bzn., F. 182—183°. Entsteht auch aus Monobromanthron u. Phenylhydrazin. Die alkal.-alkoh. Lsg. ist tiefblau, in dicken Schichten rot, die Lsg. in Ameisensäure dunkelrot, in Eg. und A. orangefrot, in Ä., Bzl., Bzn. und Chlf. gelb. Reagiert momentan mit Brom. *Benzoylverb.*, $C_{27}H_{18}O_2N_2$. Durch Benzoylierung in wss. acetonischer Lsg. Prismatische, dunkelrote Krystalle mit metallischem Glanz aus Bzn., F. 230—231°; zll. in Bzl und Chlf., zwl. in A. Die konz. Lsgg. sind dunkelrot, die verd. braunrot. Braungrün l. in konz. H_2SO_4 . Gibt in Chlf. mit HBr, $SnCl_4$ und $AlCl_3$ dunkelgrüne Ndd., die durch A. und W. zerlegt werden. — *Anthrachinonbenzoylphenylhydrazon*, $C_{27}H_{18}O_2N_2$ (III.) Aus Dibromanthron und Benzoylphenylhydrazon in A. Orange gelbe, prismatische Krystalle aus Bzn., F. 172—173° unter Rotfärbung, zll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in Ä. Die Lsgg. sind rötlichgelb, die verd. gelb, gelb l. in konz. H_2SO_4 . Bildet mit Metallechloriden keine gefärbten Additionsprodd. — *Anthrachinonmethylphenylhydrazon*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (IV.). Aus Dibromanthron und asymm. Methylphenylhydrazin. Dunkelrote, stark glänzende, prismatische Krystalle aus A., F. 147—148°, ll. in Chlf. und Bzl. mit roter Farbe, zwl. in A. Dunkelgrün l. in konz. H_2SO_4 . Liefert mit HBr und $SnCl_4$ dunkelviolette Prodd. Entsteht auch aus Benzolazoanthranol u. Dimethylsulfat in alkal.-wss. acetonischer Lsg.

Eine desmotrop-isomere Verb. zu dem sogen. *Anthrachinonoxim* (ein Nitrosoanthranol) konnte nicht erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 396. 152—66. 19/3. 1913. [21/12. 1912.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)
POSNER.

Kurt H. Meyer und Karl Zahn, *Zur Kenntnis des Anthracens*. V. Über *Halogenverbindungen des Anthracens*. Bei der Einw. von Halogen auf Anthracen entstehen Verbb., welche im Gegensatz zu den Substitutionsprodd. das Halogen locker gebunden enthalten. Es sind Additionsverbb., die sich vom 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen ableiten und erst durch weitere Rkk. in echte Anthracenderivate übergehen. Die Vf. haben ohne Erfolg versucht, das locker gebundene Halogen dieser Verbb. gegen andere Gruppen auszutauschen. Dagegen fand sich eine neue Isomerie der Bromadditionsverbb., und einige in der Literatur vorhandene Widersprüche wurden aufgeklärt. Zu dem schon bekannten *Dibromanthracentetrabromid*, das jetzt als β -Verb. bezeichnet wird, fand sich ein strukturgleiches, stereoisomeres α -*Dibromanthracentetrabromid* von anderen physikalischen Eigenschaften, das im Gegensatz zur β -Verb. in Bzl. am Sonnenlicht oder Quecksilberlicht sehr schnell 4 Atome Brom abspaltet. Auch zu dem schon bekannten *Dichloranthracentetrabromid* wurde ein stereoisomeres α -*Dichloranthracentetrabromid* von analogen Eigenschaften aufgefunden. Die Einw. von Chlor auf *Anthracen* führt unter verschiedenen Bedingungen zu ganz verschiedenen Prodd. Bei gewöhnlicher Temp. entsteht nur Dichloranthracen, bei höherer Temp. entstehen schlecht trennbare Gemische. In wss. Suspension und in verd. Eg. entsteht unter 25° Oxanthron und schließlich Anthrachinon, bei höherer Temp. Dichloranthracen; in Eg. entsteht Dichloranthracentetrachlorid und Anthrachinon, in A. entstehen zuerst Alkoxyanthrone u. Anthrachinon, in konz. Lsg. auch Dichloranthracen. In Ä. und CS_2 entsteht zunächst

das sehr unbeständige Anthracendichlorid, das leicht in Chloranthracen übergeht. In Chlf. u. Bzl. entstehen Gemische von Anthrachinonchlorid u. Dichloranthracentetrachlorid.



Experimenteller Teil. α -Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_8$ (I.). Aus Anthracen oder Dibromanthracen und Brom in Chlf. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 134—135° unter Zers.; wl. in A., Eg. und Ä. Liefert in Bzl. im Sonnen- oder Quecksilberlicht schnell Dibromanthracen. — β -Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_8$ (I.). Die bisher als *Dibromanthracentetrabromid* bezeichnete Verb. Aus Anthracen oder Dibromanthracen mit Bromdämpfen. Prismatische Krystalle. F. 180—182°. Schwerer l. als die α -Verb. Verändert sich am Licht nicht. Beide Bromide liefern mit Reduktionsmitteln Dibromanthracen, mit alkoh. KOH 1,3,9,10-Tetrabromanthracen, beim Erhitzen für sich 2,9,10-Tribromanthracen. — α -Dichloranthracentetrabromid, $C_{14}H_8Cl_2Br_4$ (II.). Aus 9,10-Dichloranthracen mit Brom in Chlf. Farblose, sechseckige Prismen aus Bzl. F. 141—142° unter Zers. Nadeln aus Eg.; wl. in A., Eg. Liefert durch Reduktion oder durch Belichtung in Bzl. 9,10-Dichloranthracen. — β -Dichloranthracentetrabromid, $C_{14}H_8Cl_2Br_4$ (II.). Die bisher als *Dichloranthracentetrabromid* beschriebene Verb. Aus Dichloranthracen mit Bromdämpfen. Nadeln aus Bzl. F. 178—179°. Schwerer l. als die α -Verb. Verändert sich nicht am Licht. Beide Bromide liefern mit alkoh. KOH 9,10-Dichlor-1,3-dibromanthracen, beim Erhitzen für sich 9,10-Dichlor-2-bromanthracen u. bei der Oxydation Anthrachinon. — *Dichloranthracentetrachlorid* (III.). Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 205—207°. Eine stereoisomere Verb. konnte nicht erhalten werden. Liefert bei der Reduktion Dichloranthracen, mit alkoh. KOH 1,3,9,10-Tetrachloranthracen und beim Erhitzen über den F. 2,3,9,10-Tetrachloranthracen, $C_{14}H_8Cl_4$ (IV.). Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 240—241°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Anthrachinonchlorid* (V.). Aus Anthracen in Chlf. mit Chlor unter Kühlung. Farblose Prismen. F. 170° nach vorherigem Erweichen. Liefert mit Phenylhydrazin nur Dichloranthracen. — *Anthrachinondianil*, $C_{26}H_{18}N_2$ (VI.). Aus vorstehender Verb. und Anilin. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln aus A. F. 201—202°; ll. in Bzl., zwl. in A. Die Lsg. in Eg. ist rot gefärbt. In konz. H_2SO_4 mit rotbrauner, dann gelber Farbe l. — *Anthrachinontetramethylacetal* (VII.). Aus Anthrachinonchlorid mit Methylalkohol u. Soda. Farblose Krystalle aus Methylalkohol. F. 161—162°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. Geht mit A. und Mineralsäuren leicht in Anthrachinon über. — *Anthrachinondimethylacetal*. Aus Dibromanthron mit Methylalkohol u. Soda. (LIEBIG'S Ann. 396. 166—80. 19/3. 1913. [21/12. 1912.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

J. Hämäläinen, *Synthetische β -Glucoside der Terpenalkohole*. Nachdem in der vorigen Abhandlung (vgl. S. 1604) die Glucoside olefinischer und monocyclischer Terpenalkohole beschrieben waren, folgt der Bericht über einige Glucoside bicyc-

lischer Alkohole, von denen einige medizinisch-chemische, sowie pflanzenphysiologische Bedeutung beanspruchen.

Experimentelles. *Sabinoltetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{15}O \cdot C_6H_7O_4(COCH_3)_4$. Aus 30 g *Sabinol* ($[\alpha]_D^{20} = +9,24^\circ$) beim 12–13-tägigen Schütteln in äth. Lsg. mit portionsweise zugesetzten 20 g Acetobromglucose und 11 g Ag_2CO_3 . Ausbeute an reiner aus A. umkrystallisierter Substanz 6,9 g oder (auf angewandte Acetobromglucose berechnet) 29,4% der Theorie; bis 1½ cm lange, glänzendweiße Nadeln, F. 121° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl. u. Essigester, ll. in Methylalkohol und Ä., zl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — *Sabinol-d-glucosid*, $C_{10}H_{15}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Beim Verseifen der in A. gelösten Tetraacetylverb. mit Barytwasser bei 50–60°. Ba wird durch CO_2 entfernt, das Filtrat bei vermindertem Druck eingedampft, Rückstand mit h. A. extrahiert, Lsg. im Vakuum verdunstet. Aus h. Essigester durch Zusatz einiger Tropfen W. nebst Lg. krystallisiert. Farblose, biegsame, sehr bitter schmeckende Nadeln, F. 65–68,5° (korr.). Wasserfrei: F. unscharf, sintert gegen 66° (korr.), gegen 91° (korr.) geschmolzen. Ll. in W., Aceton, Chlf., Essigester, Methylalkohol und A., wl. in Ä., swl. in Bzl., fast unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = -33,60^\circ$ (0,1943 g wasserfreier Substanz in absol. A. zu 8,7023 g gel.). Wird von Mineralsäuren, sowie von *Emulsin* rasch gespalten.

d-Campheniltetraacetyl-d-glucosid, $C_9H_{15}O \cdot C_6H_7O_4(COCH_3)_4$. Aus 20 g *d-Camphenilol* ($[\alpha]_D^{20} = +16,58^\circ$) beim 11-tägigen Schütteln in äth. Lsg. mit portionsweise zugesetzten 13,5 g Acetobromglucose und 13,5 g Ag_2CO_3 . Ausbeute 5 g = 32,4% der Theorie. Weiße Nadeln aus wss. A., bis zu 2 cm lang. F. 128,5–130° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Essigester u. Bzl., ll. in Methylalkohol u. Ä., zl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — *d-Camphenilol-d-glucosid*, $C_9H_{15}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Durch Verseifen des Tetraacetylglucosids mit Baryt in wss.-alkoh. Lsg. bei 50–60°. Farblose, bitter schmeckende Nadeln, aus h. Essigester mit Lg. gefällt, F. 95–98° (korr.); F. der wasserfreien Substanz unscharf, sintert gegen 107–111° (korr.), ist gegen 143° (korr.) geschmolzen. Sll. in Methylalkohol, ll. in Aceton, Chlf., Essigester, A., W. u. Ä., swl. in Bzl., fast unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -25,47^\circ$ (0,2372 g wasserfreier Substanz in absol. A. zu 9,1412 g gel.). Mineralsäuren spalten schnell, *Emulsin* träger. — *l-Fenchyltetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_4(COCH_3)_4$. Beim 12-tägigen Schütteln von 60 g *l-Fenchylalkohol* in absol.-äth. Lsg. mit portionsweise zugesetzten 39 g Acetobromglucose und 39 g Ag_2CO_3 . Ausbeute 13 g = 22,5% der Theorie. Lange, farblose, biegsame Nadeln aus verd. A., F. 119–121,5° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester und Ä., zl. in Methylalkohol, wl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — *l-Fenchyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + ?H_2O$. Beim Verseifen der Tetraacetylverb. mit Baryt in wss.-alkoh. Lsg. bei 50–60°. Silberglänzende, bitter schmeckende Nadeln, bis zu 2 cm lang, aus h. verd. A., F. 124–127° (korr.). Die wasserfreie Substanz sintert gegen 122° (korr.); F. 130–132,5° (korr.). Ll. in Aceton und Methylalkohol, zl. in Essigester, wl. in A., Ä. und Chlf., swl. in Bzl. und in k. W., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -36,57^\circ$ (0,1375 g der wasserfreien Substanz in absol. A. zu 8,7208 g gelöst). Verd. Mineralsäuren spalten rasch, *Emulsin* langsamer.

r-Isorneoltetraacetyl-d-glucosid, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_4(COCH_3)_4$. Beim 12-tägigen Schütteln von 30 g *r-Isorneol* in äth. Lsg. mit portionsweise zugesetzten 20 g Acetobromglucose u. 15 g Ag_2CO_3 . Ausbeute 13 g = 55,2% der Theorie. Lange, glänzende, ziemlich derbe Nadeln, F. 119,5–122,5° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester und Ä., zl. in Methylalkohol und A., swl. in W., unl. in PAe. — *r-Isorneol-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Durch Verseifen der Tetraacetylverb. mit Baryt in wss.-alkoh. Lsg. bei 50–60°. Weiße, sehr bitter schmeckende Nadeln, aus h. W. krystallisiert, F. 133–134,5° (korr.). Die wasserfreie Substanz sintert bei 132° (korr.), F. 143–144,5° (korr.). Ll. in Chlf., Methylalkohol und A.,

zl. in Aceton, wl. in Ä. und Essigester, zwl. in W., swl. in Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -32,99^\circ$ (0,2935 g der wasserfreien Substanz in absol. A. zu 9,1394 g gel.). Mineralsäuren spalten ziemlich rasch, *Emulsin* viel langsamer. — *l-Borneol-tetraacetyl-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_6(COCH_3)_4$. Darst. wie bei der entsprechenden Verb. des *r-Isoborneols* angegeben, unter Anwendung derselben Mengen. Ausbeute 13,7 g = 55,3% der Theorie. Lange, farblose, glänzende, ziemlich derbe Nadeln, F. 124° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester und Ä., l. in Methylalkohol, wl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — *l-Borneol-d-glucosid*, $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_6 + H_2O$. Beim Verseifen der Tetraacetylverb. mit Baryt in wss.-alkoh. Lsg. Prächtige, silberglänzende, biegsame, sehr bitter schmeckende, bis zu 1,5 cm lange Nadeln, aus h. W. krystallisiert, F. $132,5-133,5^\circ$ (korr.). F. der wasserfreien Substanz $138-141^\circ$ (korr.). Sll. in Aceton, Chlf. und Methylalkohol, ll. in A., zl. in Essigester, l. in Ä., wl. in W. und Bzl., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -60,12^\circ$ (0,1985 g der wasserfreien Substanz in absol. A. zu 8,9214 g gel.). Wird durch verd. Mineralsäuren leicht zerlegt, ebenso durch *Emulsin*. (Biochem. Ztschr. 50. 209—19. 21/4. [11/2.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

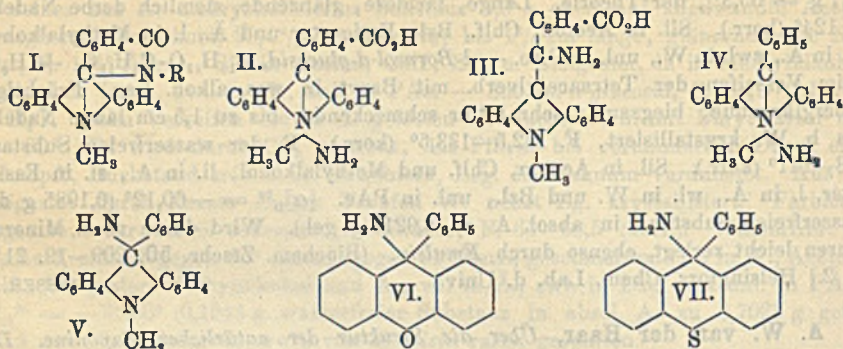
RIESSER.

A. W. van der Haar, *Über die Struktur der natürlichen Saponine. Die Sapogenine der Guajacsaponine, des Saponins und Sapotoxins der levantinischen Saponaria, des Senegins und des Digitonins.* (Vgl. Arch. der Pharm. 250. 424; C. 1912. II. 1283.) Durch Hydrolyse der genannten Saponine mittels 5%ig. H_2SO_4 und Dest. der resultierenden Sapogenine mit Zn-Staub im H-Strom wurden in allen Fällen ölige Prodd. von terpenartigem Geruch erhalten, welche sich durch Dest. mit Wasserdampf in flüchtige und nichtflüchtige Portionen trennen ließen. Die mit H_2O -Dampf flüchtigen Teile gaben mit Eg- H_2SO_4 eine violette Färbung; die mit H_2O -Dampf nichtflüchtigen Teile gaben die blaue Cholestolprobe und feste Bromadditionsprodd. Etwas abweichend verhielt sich das Sapogenin des Senegins aus *Polygala Senega*; die aus diesem Prod. gewonnenen mit H_2O -Dampf flüchtigen Anteile gaben mit Eg- H_2SO_4 eine blaue, die nichtflüchtigen Anteile eine violette Färbung. (Arch. der Pharm. 251. 217—22. 12/4. Utrecht.)

HENLE.

Herman Decker und Paul Becker, *Über Ammoniumamide und die Einwirkung von Aminen auf Cyclammoniumsalze und analoge Verbindungen.* (28. Mitteilung über Ammoniumverbindungen.) (27. Mitteilung s. DECKER, ENGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1736; C. 1909. II. 33.) DECKER und SCHENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 749; C. 1906. I. 1029) erhielten bei der Einw. von NH_3 oder Aminen auf die Jodalkylate der Acridylbenzoesäure neben den Lactonen die Lactame der Phenylacridanoldcarbonsäure (I). Sie nehmen an, daß bei dieser Rk. primär die sich von dem hypothetischen Ammoniumamid, $NH_4 \cdot NH_2$, ableitende Phenylacridiniumamidcarbonsäure (II.) entsteht, die durch Wanderung der NH_2 -Gruppe in das Phenylacridinamin III. übergeht. Letzteres gibt dann unter Wasserabspaltung u. Ringschluß das Lactam (I). Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Feststellung, daß das Phenylacridinjodmethylat mit konz. NH_3 das *N-Methylphenylacridanamin* (V.) liefert, dessen B. die Ammoniumamidhypothese als Resultat der intramolekularen Umlagerung des unbeständigen primär entstehenden quaternären Ammoniumamids (IV.) vorausieht. Die Umwandlung (IV. zu V.) verläuft analog der Isomerisation der Cyclammoniumhydroxyde zu Cyclaminanolen. Die von VILLIGER und KOPETSCHNI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2910; C. 1912. II. 1922), sowie von NOELTING und SAAS (S. 1770) beschriebenen „Carbinolamide“ der Triphenylmethanfarbstoffe beweisen gleichfalls die Existenz der Ammoniumamide. Wie bei den Cyclammoniumbasen nimmt auch hier die an dem fünfwertigen Stickstoff an Stelle des Säurerestes primär eintretende Aminogruppe denselben Weg wie die

Oxygruppe u. bildet sekundär unter Bindungswechsel die Amine. Die von DECKER und SCHENK mit Methyl- und Äthylamin erhaltenen N-substituierten Lactame der Acridanreihe und die „Carbinolanilide“ von VILLIGER und KOPETSCHNI zeigen, daß sich primär u. wahrscheinlich auch sekundär in der Aminogruppe substituierte Ammoniumamide bilden können.



N-Methylphenylacridanamin (V.). Beim Zutropfen einer konz. Lsg. von Phenylacridinchlormethylat zu einem großen Überschuß von 20%ig. NH_3 . Farblose Stäbchen aus Lg., F. 121—122°; unl. in W., ll. in Bzl.; wl. in sd. PAe. und Lg., l. in verd. SS. unter B. der entsprechenden Methylphenylacridiniumsalze. Gibt beim Kochen mit absol. A. NH_3 u. den von DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3073; C. 1902. II. 1128) beschriebenen Äthyläther des *N*-Methylphenylacridanols. Die Abspaltung von NH_3 und die B. des Äthyläthers tritt auch in Ggw. von NaOH ein (vgl. dazu VILLIGER, KOPETSCHNI). — Ein Carbinolanilid erhält man, wenn man das obige Acridanamin oder das *N*-Methylphenylacridanol mit Anilin vorsichtig erwärmt und die Schmelze aus Bzl. + PAe. umkristallisiert. — Läßt man, statt wie oben angegeben, verd. NH_3 in geringem Überschuß auf eine verd. Lsg. von Phenylacridyljodmethylat einwirken (vgl. DECKER, l. c.), so besteht der Nd. hauptsächlich aus Carbinol, das durch wenig Amin verunreinigt ist. Dies Verhalten erklärt den Widerspruch zwischen den Angaben von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3134; C. 1900. I. 114) und DECKER. Ersterer vermutete richtig in den NH_3 -Fällungen der Acridinjodmethylate ein anderes Prod. als in den Alkalifällungen. Beide hatten entsprechend der angewandten NH_3 -Konzentrationen verschieden zusammengesetzte Gemische von Carbinol u. Carbinolamid in den Händen. — Gegen die Auffassung der Acridiniumsalze als Carboniumsalze spricht ihr chemisches Verhalten.

Phenylxanthanamin (VI.). Beim Hinzufügen vom überschüssigem, 20%ig. NH_3 zu dem Eisenchloriddoppelsalz des Phenylxanthylumchlorids, das von Bzl. überschichtet ist. Blättchen aus Lg., F. 112—113°; ll. in Bzl., wl. in PAe. und Lg., l. in mäßig. konz. SS. unter B. von gelben Xanthylumsalzsgg. Gibt beim Kochen mit A. den Xanthanoläthyläther. — Es ist hier ebenfalls die primäre B. eines dem Xanthylumhydroxyd entsprechendes Xanthylumamid anzunehmen, das sich in das Xanthanamin umlagert. — *Phenylthioxanthanamin* (VII.). Analog der entsprechenden O-Verb. aus dem Eisenchloriddoppelsalz des Phenylthioxanthylumchlorids. Schwach gelbrote Prismen aus Lg., F. 118—120°; ll. in Bzl., wl. in sd. Lg. und PAe. SS. liefern die roten Thioxanthylumsalze zurück. Beim Kochen mit A. entweicht NH_3 , und entstehen die Thioxanthanoläther. — Die Xanthylum- u. Thioxanthylumsalze können nicht als Carboniumsalze aufgefaßt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 969—78. 12/4. [10/3.] Hannover. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule) SCHMIDT.

E. F. Northrup, *Eine kurze Prüfung der elektrischen Eigenschaften des Eiweißes*. Es wurde versucht, den elektrischen Widerstand des Eiweißes in einem frischen Hühnerei zu bestimmen, indem zwei Kupferdrähte an zwei gegenüberliegenden Stellen durch die Eierschale geführt wurden. Dabei zeigte sich, daß das Eiweiß der Sitz einer merklichen EMK. war. Zur genauen Best. des spezifischen elektrischen Widerstandes wurde frisches Eiweiß in einer KOHLRAUSCH'schen Widerstandszelle in einen Gleichstromkreis eingeschaltet, der einen Widerstand, einen Glimmerkondensator, ein D'ARSONVAL'sches Galvanometer, zwei Akkumulatorenzellen und mehrere Stromschlüssel in besonderer Anordnung enthielt. Das Eiweiß wurde nun 600 Sekunden mit 4 V. elektrolysiert. Dann wurde seine EMK. bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Form von *Widerstands-, Polarisations- und Erholungskurven* niedergelegt. Bei sehr hohen Potentialen beginnt das Eiweiß an den Elektroden zu koagulieren. (Journ. Franklin Inst. 175. 413—19. April. Physik. PALMER-Lab. Princeton. N. J.) MEYER.

Physiologische Chemie.

Maxwell Adams und August Holmes, *Piniennußöl*. Die Nußpinie, *Pinus monophylla* oder *Fremontiana* ist ein bis 100 Fuß hoher Baum aus den Sierra Nevadabergen. Die dünnchaligen, etwa 15 mm langen, 1 g schweren Nüßchen sind oberseits gelblich, unterseits rötlich gefärbt. Das angenehm schmeckende Endocarp ist harz- und ölbaltig. Seine Analyse ergab nachstehende Rohnährstoffe:

	FrISCHE Kerne %	LuFTTrockENE Kerne %	WASSERfreie Kerne %
Wasser	61,57	7,88	—
Asche	1,08	2,60	2,82
Ätherextrakt	9,49	22,77	24,70
Rohfaser	0,27	0,65	0,70
Rohprotein	3,73	8,94	9,70
N-freie Extraktstoffe	23,86	57,21	62,08
Stickstoff	0,59	1,43	1,55

Das Verhältnis von Schale : Kern beträgt bei den Nüssen ca. 22 : 78. Das durch Extraktion mit Ä. gewonnene Öl ist hellgelb gefärbt, bleicht jedoch beim Stehen allmählich ab. Seine Konsistenz gleicht der des Olivenöls. Der Geruch ist aromatisch, der Geschmack angenehm. Nachstehende Konstanten wurden ermittelt: F. 15°, Kp. 320° unter Zers. Kp.₈₀ 305°, VZ. 189,31, Jodzahl (HÜRL) 108,00, n_D²⁰ = 1,4698. Das durch längeres Stehen gebleichte Öl zeigte keine nennenswerte Abweichungen obiger Konstanten. Durch Verseifung wurden 9,2% Glycerin und ca. 90% hellgelbe Fettsäuren, D.¹⁵ 0,904, gewonnen, die zu 8% aus gesättigten Fettsäuren und 82% aus ungesättigten Fettsäuren bestehen. Die genaue Analyse ergab, daß das Piniennußöl in der Hauptsache aus Glyceriden der Ölsäure neben Stearinsäure, Palmitin-, Laurin- und Linolsäure besteht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 285—87. April. [3/1.] Reno, Nevada. Chem. Lab. der Univ.) GRIMME.

P. Q. Keegan, *Die Chemie der Pflanzenfarbstoffe*. (Vgl. S. 438.) Die älteren Anschauungen über die Pflanzenfarbstoffe werden zusammengestellt. Beim Kochen farbloser, wss. Lsgg. der Tannine des Maulbeerfeigenbaumes, der Roßkastanie, wilden Kirsche, des Ampfers etc. mit verd. HCl wird ein feiner, l., roter Farbstoff gebildet, der beim Behandeln mit verd. NH₃ oder Barytwasser eine grüne Färbung annimmt; analog verhält sich der rote Farbstoff der Herbstblätter. Es ist an-

zunehmen, daß alle Tannine einen chromogenen Kern von Phenolcharakter enthalten, der durch Einw. von O eine mehr oder weniger reine Färbung hervorruft. In den einjährigen Pflanzen, wie in den Blättern der Waldbäume wird eine ausgesprochen chromogene Substanz gebildet, ein *Tannoid*, wie Quercitin, Rutin, Luteolin, Gentisin, Galangin etc., welches eine CO-Gruppe enthält, die mit O einen Ring bildet. Das Tannoid wirkt stark chromophor, die Wrkg. wird durch einige auxochrome (OH)-Gruppen noch verstärkt; jedoch werden nur orange, gelbe oder braune Färbungen hierdurch hervorgerufen. Für blaue, rote oder purpurne Färbungen der Blüten oder Blätter sind andere molekulare Strukturen notwendig. Eingehende Unterss. sind zunächst über den blauen Farbstoff angestellt, da die B. dieser Färbung am kompliziertesten erscheint. Das *Kaffectannin*, welches in Gentian aufgefunden ist (Chem. News 105. 25; C. 1912. II. 833), enthält eine CO- und sechs (OH)-Gruppen, zwei derselben sind in para-Stellung und zwei in ortho-Stellung vorhanden. Ferner ist die Gruppierung $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ vorhanden, welche dem Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, analog ist. Viele Pflanzen, die dieses Tannin enthalten, enthalten auch Zimtsäure, frei oder als Ester, die S. steht zum Styrol in der gleichen Beziehung, wie Benzoessäure zum Benzol. Da Kaffectannin das einzige bis jetzt bekannte Tannin ist, welches imstande ist, mit Basen blaue Kondensationsprodd. einzugehen, ist anzunehmen, daß es das *Chromogen der blauen Blüten* ist. (Chem. News 107. 181—82. 18/4. Patterdale, Westmoreland.) STEINHORST.

Herbert H. Bunzel, *Die Rolle der Oxydasen in der Blattrollkrankheit der Zuckerrübe*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, den Oxydasengehalt in den Blättern von Zuckerrüben, die von der Blattrollkrankheit befallen waren, mit demjenigen normaler Blätter zu vergleichen, um festzustellen, inwieweit die krankhaften Erscheinungen mit einer Veränderung der fermentativen Vorgänge verknüpft sind. Die Methodik seiner Verss. ist in früheren Veröffentlichungen (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 303; C. 1912. I. 1673) beschrieben. Die Verss. wurden zum Teil an im Treibhaus gezogenen Pflanzen, zum weitaus größeren Teil an im Freien gewachsenem Material vorgenommen. Verschieden große und zu verschiedenen Zeiten gesammelte Blätter normaler und kranker Pflanzen kamen zur Unters. Auch an dem Saft verschiedener Stengel- und Wurzelteile wurden vergleichende Messungen des Oxydasengehalts vorgenommen. Als Ergebnis der umfangreichen Verss. wird festgestellt, daß die Blätter der blattrollkranken Pflanzen 2—3 mal soviel Oxydase enthalten, als die von gesunden. Zwischen den Wurzeln der beiden Pflanzensorten konnten keine Unterschiede bemerkt werden. Auch in Rübenpflanzen, deren Wachstum durch andere schädliche Einflüsse gehemmt war, wurde derselbe abnorm hohe Oxydasengehalt festgestellt. Der Unterschied im Oxydasengehalt der Blätter verschiedener Pflanzen ist jedenfalls nicht einfach eine Funktion ihrer Größe. Ganz allgemein kann man sagen, daß jede abnorme Wachstumsstörung bei der Zuckerrübe eine Oxydasenvermehrung im Saft der Blätter hervorruft.

Was die Verteilung der Oxydase im Körper der Rübenpflanze betrifft, so wurden alle Teile wirksam befunden; die Samen sind am wirksamsten, Blätter und Wurzeln folgen. Der untere Teil der Wurzel ist wirksamer als der obere. Der Saft der Blütenschäfte und Blattstiele ist beinahe so aktiv wie der Blättersaft; der Stengel steht an letzter Stelle. Bei den grünen Teilen der Pflanze scheint ein allgemeiner Parallelismus zwischen Oxydasenaktivität und Farbenintensität zu herrschen. (Biochem. Ztschr. 50. 185—208. 21/4. [31/1.] Washington D. C. Bureau of Plant Industry. Department of Agriculture.) RIESSER.

E. G. Parker und J. B. Lindemuth, *Analysen gewisser Algen der Küsten des Großen Ozeans*. Bericht über die Unters. von 50 Algenproben, gesammelt an den

verschiedensten Stellen der amerikanischen Küste des Großen Ozeans, und zwar 16 Proben *Nereocystis luetkeana* und 34 Proben *Macrocystis pyrifera*. Bestimmt wurden K_2O , Jod, N, organische Substanz, Asche und KCl. Die erhaltenen Werte sind in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 287—89. April. [5/2.] Washington D.C. U.S. Dep. of Agriculture, Bureau of soils.) GRIMME.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchung der Wurzeln von Phaseolus multiflorus*. Als Ausgangsmaterial dienten die Wurzeln der kultivierten Form *Phaseolus multiflorus* Lam. var. β -coccineus. Die frische Droge verlor beim Trocknen ca. $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes. Vorprüfungen ergaben die Abwesenheit von Alkaloiden. Durch Ausziehen mit W. und Fällen des Filtrats mit A. wurden 2% eines amygdalinspaltenden Enzyms gewonnen. Da bei der Maceration mit W. zwecks Gewinnung des Enzyms kein HCN nachgewiesen werden konnte, so war die Anwesenheit eines cyanogenetischen Glucosids ausgeschlossen. Die weitere Unters. wurde mit dem alkoh. Extrakte ausgeführt. 2 kg lufttrockene Drogen lieferten 280 g eines dunkelgefärbten, dickfl. Extraktes, woraus durch Wasserdampfdest. 0,2 g eines braunen, äth. Öles gewonnen wurden. Des weiteren konnten nach näher beschriebem Verf., betreffs dessen auf das Original verwiesen wird, folgende Verb. isoliert werden: 1. *Furan- β -monocarboxylsäure*, $C_8H_4O_8$, aus h. W. glänzende, farblose Nadelchen, F. 120° . Sie geben mit $FeCl_3$ keine Farbrk. — 2. Ein Zucker, dessen δ -Phenylglucosazon bei 212° schm. — 3. *Allantoin*, $C_4H_6O_8N_4$. Aus h. W. farblose, rhombische Prismen, F. 227° unter Zers. — 4. Ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$. Farblose Tafeln aus Essigester + A., F. 130° . — 5. Eine Verb. vom F. $73-74^\circ$, welche wahrscheinlich *Pentatriacontan*, $C_{36}H_{72}$, ist. — 6. Eine Verb. vom F. 275° , farblose Tafeln aus verd. Pyridin, wahrscheinlich *Phytosterolin* (Phytosteringlucosid). — 7. Ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, wovon *Oleinsäure* und *Linolsäure* einwandfrei identifiziert wurden. — 8. *Phaseosaponin*, $C_{50}H_{84}O_{20}$. Farblose, glänzende Blättchen aus A. + verd. Essigsäure, F. 238° unter Zers. Die Verb. besitzt alle Eigenschaften eines Saponins. Die Hydrolyse ergab einen Zucker (*Rhamnose*?), dessen Osazon gelbe Blättchen vom F. 180° bildet, und *Phaseosapogenin*, $C_{26}H_{44}O_4$, eine nicht kristallisierende, gelatinöse M. vom F. ca. 200° unter Zers. Die Hydrolyse formulieren die Vf. wie folgt: $C_{50}H_{84}O_{20} + 4H_2O = C_{26}H_{44}O_4 + 4C_6H_{12}O_5$. — Die physiologischen Unters. mit dem Enzym, dem alkoh. Extrakte u. der Wurzel selbst fielen negativ aus. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 550—52. 19/4. London E.C. Wellcome Chem. Research Lab.) GRIMME.

E. Grafe, *Erwiderung auf die Richtigstellung von E. Abderhalden und A. E. Lampé zu meiner Anmerkung in der Arbeit von E. Grafe und K. Turban: „Über Stickstoffretention bei Fütterung von Harnstoff“*. Polemik (vgl. S. 1528). (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 234—38. 4/4. [17/2.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

E. Louis Backman und Carl Gustav Sundberg, *Zur Frage des Verhaltens der Amphibien in verschiedenen konzentrierten Lösungen*. Vf. weisen die Prioritätsansprüche von BRUNACCI (vgl. S. 1213) zurück. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 52—56. 21/4. Upsala. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

O. Schumm, *Die Abscheidung kleiner Mengen von Quecksilber durch Elektrolyse*. Bemerkungen zu der Abhandlung von HANS BUCHTALA: „Quantitativer Nachweis des Quecksilbers im Harne und in organischen Geweben“ (vgl. S. 1529). Es wird dargetan, daß nach der Versuchsanordnung des Vfs. (Ztschr. f. anal. Ch. 44.

73; C. 1905. I. 1050) zur *Best. des Hg im Harn und organischen Geweben auf elektrolytischem Wege*, die stark von der BUCHTALAS abweicht, bei den im Original angegebenen Versuchsbedingungen auch Mengen von ca. 0,01 g quantitativ abgeschieden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 239—42. 4/4. [3/3.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allg. Krankenhauses.)
FÖRSTER.

Nicolai Schapiro, *Über die Wirkung von Morphium, Opium und Pantopon auf die Bewegung des Magen-Darmtractus des Menschen und des Tieres*. Die Beobachtungen über die *Opiatwirkung* auf dem Magen-Darmtractus ergeben beim Hund das Zustandekommen einer maximalen Kontraktion der Dünndarmschlingen und eine starke Erweiterung des ganzen Kolons. Bei nüchternen Hunden erzielen die Opiumderivate eine etwas verlangsamte Dünndarmentleerung und keine Wrkg. auf die Schnelligkeit des Dickdarmtransportes. Bei Darreichung von Nahrung während des Experimentes läßt sich dagegen keine verzögernde Wrkg. auf den Dünndarm und eine, obgleich unbedeutende, Verlangsamung auf den Dickdarm konstatieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 151. 65—96. 21/4. Basel. Chirurg. Universitätsklinik.)
RONA.

J. Hämäläinen, *Zur Konstitution der Terpeneol-35°-glucuronsäure*. Es wird der für die Frage der Konstitution der gepaarten Glucuronsäuren wichtige Beweis erbracht, daß die Paarung zwischen einem A. u. der Glucuronsäure im Tierkörper unter Wasseraustritt vor sich geht. Ein Kaninchen erhielt 50 g Terpeneol-35° in täglichen Dosen von 2×1 g per os. Der Harn wurde bei schwach saurer Rk. mit neutralem Pb-Acetat gefällt, das Filtrat des Nd. dann mit basischem Pb-Acetat versetzt, solange noch ein Nd. entstand. Die gut ausgewaschene Fällung wurde mit H_2SO_4 in der Kälte zers., das Filtrat vom $PbSO_4$ mit $BaCO_3$ neutralisiert und endlich das Filtrat vom $BaSO_4$ eingeeengt. Aus der mit A. verd. konz. Lsg. wird das Ba-Salz der gepaarten Glucuronsäure mit Ä. gefällt. Der zuerst schneeweiße, dann zu einer bräunlichen M. zerfließende Nd. wurde in wenig W. gel., dann mit A. und Ä. versetzt; in der Kälte krystallisiert das Ba-Salz in farblosen Krystallen. Durch Umsetzen mit Na_2SO_4 wurde es in das Na-Salz umgewandelt. Die Analyse stimmt auf die Zus. des *Na-Salzes der Terpeneol-35°-glucuronsäure*, $C_{16}H_{22}O_7Na$. Farblose, glänzende Nadelchen aus wss. A. Ll. in W., swl. in sd. A., unl. in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. (Biochem. Ztschr. 50. 220—22. 21/4. [11/2.] Helsingfors. Chem. und Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Lazarević, *Über gediegen Kupfer und einige Kupferminerale als Begleiter der Zeolithe aus den Andesitgesteinen bei Rgoste in Ostserbien*. Ein quarzfreier Pyroxenandesit ist im Inneren porphyrisch (Labradorporphyrit) entwickelt und besitzt eine vitroporphyrische Randfacies. In seinen Mandelräumen und in unregelmäßigen Adern haben sich Zeolithminerale (Laumontit, Desmin, Heulandit, Chabasit) angesiedelt, während Kupferminerale (Buntkupferkies, Kupferglanz, Kupferkies, gediegen Kupfer) teils mit den Zeolithen vergesellschaftet, teils in den von Zeolithen begleiteten Zonen als Imprägnationen im Gestein selbst auftreten. Alle diese Mineralien, auch die Gesteinskomponenten, werden eingehend beschrieben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 183—86. 5/4. 197—202. 12/4.) ETZOLD.

F. Grünling, *Maucherit, Ni_3As_2 , ein neues Nickelmineral aus den Kobaltrücken des Mansfelder Kupferschiefers*. Das neue Mineral tritt mit Nickelin, Chloanthit,

gediegen Wismut, Manganit, Calcit, Baryt, Anhydrit u. Gips vergesellschaftet auf. Zunächst entstand Nickelin, dann Calcit u. als drittes Maucherit. Die im frischen Bruche rötlich silberweiße Farbe des letzteren wandelt sich in rötliches Platingrau oder graues Kupferrot um. Er ist derb, undeutlich faserig, dicht oder zellig, oft mit Nickelin durchwachsen. Die Krystalle sind dünne, stark glänzende, rechteckige, fast stets zu quirlförmigen Viellingen gruppierte, wahrscheinlich entweder tetragonale oder rhombische Täfelchen. Härte 5, D.¹⁹ 7,83. Strich schwärzlichgrau, Bruch uneben spröde. Auf der Kohle schmilzt er unschwer zu einer blanken Kugel, die Arsenrauch ausstößt u. die Kohle mit As₂O₃ beschlägt. Mit Boraxglas erhält man zunächst die Kobalt-, dann die Nickelperle. Chemische Zus. (Ni, Co)₃As₂ oder nach PRANDTL:

As	S	Ni	Co	Pb	Fe	Gangart	Summe
43,67	0,17	52,71	2,15	0,20	0,40	0,40	99,70.

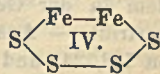
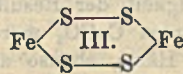
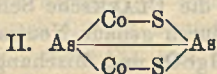
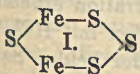
(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 225—26. 15/4. München.)

ETZOLD.

Vera Schumow-Deleano, *Einige Versuche über das Zusammenkrystallisieren von Diopsid und Jadeit*. Mischkrystalle von Jadeit u. Diopsid wurden noch nicht darzustellen gesucht, obwohl die Möglichkeit ihrer B. nach der Spaltbarkeit, den optischen Verhältnissen u. dem fast übereinstimmenden Molekularvolumen (72 bei Diopsid, 68 bei Jadeit) nahe zu liegen scheint. Reinsten gepulverter Jadeit von Tibet wurde künstlichem Diopsid zugefügt und damit Schmelzverss. angestellt. Resultat: 1. Diopsid kann aus dem Schmelzfluß bis etwa 5% Jadeit aufnehmen, ohne wesentliche Änderung der optischen Eigenschaften (Auslöschungsschiefe, Lichtbrechung). — 2. Jadeit krystallisiert „frei“ nicht aus, auch nicht bei Zusatz von Krystallisatoren (Wolframsäure, molybdänsaures Natrium etc.). — 3. Bei mehr als 5% Jadeitzusatz zur Diopsidmischung krystallisiert Diopsid und daneben eine feinkörnige Grundmasse (Diopsid u. Jadeit [+ Diopsid] mit Glas) aus. Das Glas drückt die FF. herab. — 4. Aus einer NaAlO₂-Schmelze scheint Diopsid Al₂O₃ aufzunehmen und krystallisiert dann in Nadeln mit einer etwas größeren Auslöschungsschiefe als 39%. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 227—30. 15/4. Wien.)

ETZOLD.

Erich Arbeiter, *Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Markasit, Pyrit u. Magnetkies*. Im Anschluß an BEUTELL (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 316. 411. 491. 663; 1912. 225. 299; C. 1911. I. 101. 1172. 1173; 1912. I. 233. 2064) hat der Vf. den Markasit, Pyrit und Magnetkies in ähnlicher Weise behandelt. Der Pyrit aus Elba bestand aus Fe 46,88%, S 52,41%, FeSO₄ + 7H₂O 0,59% und H₂SO₄ 0,07%. Der Markasit aus Jasper County und Missouri bestand aus Fe 46,34%, S 52,93%, FeSO₄ + 7H₂O 1,04% und Spuren As. Der Magnetkies von Bodenmais hatte die Zus. Fe 61,42% u. S 38,58%. Die Pulver wurden mit verd. HCl gereinigt, im CO₂-Strome getrocknet und mit der BEUTELLSchen Quecksilberpumpe im Vakuum des Kathodenlichtes dest. Die Ergebnisse sind die folgenden: Für Pyrit ist die Formel S₂Fe mindestens zu verdoppeln. — Als Konstitutionsformel für den Pyrit ergibt sich die Formel I. Wegen der Isomorphie von Pyrit und Glimmer ist die bereits von BEUTELL als wahrscheinlichste bezeichnete Konstitutionsformel II. für letzteren nunmehr sichergestellt. — Die Konstitution des



Markasits ist III. oder IV. — Die von KÖNIGSBERGER u. REICHENHEIM (N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 36; C. 1906. II. 1213 und später von ALLEN, CRENSHAW u.

JOHNSTON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 169; Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 201; C. 1912. I. 1973; II. 591) erkannte Umwandlung von Markasit in Pyrit bei höherer Temp. ist durch die Verss. des Vf. bestätigt worden. Die Umwandlungstemp. liegt nach den Verss. des Vfs. und übereinstimmend mit den von ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON zwischen 400 und 500°. — Der terrestrische Magnetkies entspricht keiner bestimmten chemischen Formel. — Die aus Meteoriten stammenden entsprechen in ihrer großen Mehrzahl der Form SFe; wahrscheinlich haben sie ihren Schwefelüberschuß beim Erglühen abgegeben. — Mechanisch beigemengter Pyrit ist in homogen aussehendem Magnetkies nicht enthalten. Der Magnetkies stellt eine feste Lag. von SFe mit einem höheren Eisensulfide dar, u. zwar kommen in erster Linie Sulfide mit niedriger Dichte in Frage. — Niedere Sulfide sind nicht anwesend. — Die Annahme gelösten Schwefels erscheint in hohem Grade unwahrscheinlich. (Jahresber. der Schlesischen Ges. f. Vaterländische Kultur 1913. 40 Seiten. [5/3.] Sep. vom Vf.) BLOCH.

J. Soellner, *Über das Auftreten von Essexit im Kaiserstuhl*. Im sogenannten „Krummen Graben“ zwischen Oberbergen und Oberrotweil steht in 340 m Höhe ein mittel- bis feinkörniges, schwarz und weiß gesprenkeltes Gestein an, das den mittel- bis feinkörnigen Varietäten des Essexits vom Rongstock (HIBSCH) zum Verwechseln gleicht. Wie groß die Ausdehnung dieses Stockes im Kaiserstuhl ist, muß erst die weitere Kartierung ergeben. Die Gesteinsgemengteile werden angegeben und kurz beschrieben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 230—34. 15/4. Freiburg i. B.) ETTZOLD.

Walton van Winkle, *Wässer der heißen Breitenbuschsprudel in Oregon*. Vollständige chemische Analyse von 12 Wasserproben an verschiedenen Stellen entnommen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 300—1. April. [16/1.] Salem, Oregon. U. S. Geological Survey.) GRIMME.

S. Wolff, *Die Einwirkung der Atmosphäre auf die Härte des Regenwassers*. 8 Proben Regenwassers, die in der Zeit vom 11.—31. Dezember 1912 aufgefangen worden waren, besaßen im Mittel etwa 58° Härte nach CLARK; die einzelnen Werte schwankten von 1,5—165°. Vf. folgert hieraus, daß Regenwasser aus der Atmosphäre l. und unl. Stoffe mit niederreißt, die wegen der Geringfügigkeit ihres V. in der Atmosphäre bei einer Luftanalyse nicht in die Erscheinung treten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 345—47. 15/4. [7/3.*]) RÜHLE.

Analytische Chemie.

W. Herbig, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen. VI. Zur Härtebestimmung des Wassers nach Blacher*. (Vgl. Färber-Ztg. 23. 418; C. 1912. II. 1947.) Eine Nachprüfung der Härtebest. des W. nach BLACHER (vgl. BLACHER, KOEBBER, JACOBY, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 967; C. 1909. II. 60; BLACHER, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1020; C. 1910. II. 420) ergab, daß diese Methode, die vom Vf. noch präziser durchgearbeitet wurde, in der Einfachheit der Ausführung und vor allem in der Genauigkeit der Resultate die CLARKsche Seifentitration erheblich übertrifft. — Aus reinem CaCO₃ wurde durch genaue Neutralisation mit HCl W. von 12°, 24° und 36° Härte, ebenso aus MgSO₄ und Mischungen der beiden Salze in verschiedenen Verhältnissen Wasser dieser 3 Härtegrade dargestellt. Zunächst ergab sich, daß eine Titerstellung der Stearinsäurelsg. mit Kalkwasser unbedingt nötig ist; man findet bei der Kontrolle mit Kalkwasser stets einen kleineren als

den durch Wägung bei Darst. der Kaliumstearatlg. sich ergebenden Titer. Eine Unsicherheit der Titerstellung liegt darin, daß man bei Titration des neutralisierten Kalkwassers und der anderen harten Wässer stets 2 Rötungen beobachtet, die um 0,1 cem Stearatlg. auseinander liegen; bei den Magnesiawässern von 24 und 36° Härte bemerkt man sogar 3 Rötungsgrade, eine sehr schwache Färbung, eine deutliche und eine intensive dritte Rotfärbung. Für die Titerstellung der Stearatlg. ist die für die erste, schwache Rötung verbrauchte Anzahl ccm dem Titer zugrunde zu legen; beim Titrieren der hergestellten harten Wässer lieferte aber die 1. Rötung viel zu niedrige Zahlen. In den weitaus meisten Fällen entspricht die intensive Rötung dem Endpunkt der Titration. — Bei der Titration eingengerter Wässer werden die Rötungen viel undeutlicher und sind die Übergänge viel schwerer festzustellen; es empfiehlt sich deshalb, die zu untersuchenden Wässer direkt, ohne Konzentration, zu titrieren.

Man bringt 28,4 g Stearinsäure unter Nachspülung mit w. 90%ig. A. in eine Literflasche, gibt 250 cem Glycerin und 400 cem A. zu, erwärmt auf dem Wasserbad, neutralisiert genau mit n. alkoh. KOH, läßt auf Zimmertemp. erkalten und füllt auf. Zur Titerstellung der Kaliumstearatlg. gibt man zu ca. 10 cem Kalkwasser ca. 50 cem W. und Methylorange, titriert genau mit $\frac{1}{10}$ -n. S. den Gehalt an CaO, gibt 1 cem Phenolphthaleinlg. und einige Tropfen n. alkoh. KOH bis zur deutlichen Rotfärbung zu, titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. S. bis zur Entfärbung, läßt dann unter lebhaftem Schütteln die Stearatlg. in Mengen von 0,1 cem zufließen bis zur 1. Rötung, liest ab und gibt noch Stearatlg. zu bis zur intensiven Rötung. Zur Ausführung der Härtebest. selbst bestimmt man in 100 cem das zu untersuchende W. mit Methylorange und $\frac{1}{10}$ -n. S. die Carbonathärte, kocht 5 Minuten auf zur Verjagung der Kohlensäure, spült in einen 500 cem-Kolben, kühlt auf Zimmertemp. ab, gibt Phenolphthalein und n. alkoh. KOH bis zur deutlichen Rotfärbung, dann $\frac{1}{10}$ -n. S. bis zum Verschwinden der Rötung zu; dann titriert man mit Stearatlg. unter lebhaftem Schütteln bis zur 1. Rötung, liest ab und fixiert noch die 2. und schließlich die intensive Rötung; als Endpunkt nimmt man stets die dem 3. Neutralisationspunkt entsprechende deutliche Rotfärbung. Je nachdem die Magnesium- oder Kalksalze überwiegen oder das W. härter oder weicher ist, werden die beobachteten Rötungen weiteren oder engeren Grenzen im Schlußverbrauch der Stearatlg. entsprechen; ist man über die Rötung im Unklaren, so begeht man keinen wesentlichen Fehler, wenn man die Mitte zwischen der 2., deutlicheren, und der 3., intensiven Rötung wählt. — Beleganalysen zeigen, daß das Verf. gute Übereinstimmung mit den gewichtsanalytisch ermittelten Werten gibt, während die CLARKESCHE Methode meist nur an Wässern von geringeren Härtegraden befriedigende Werte liefert. (Färber-Ztg. 24. 98—101. 1/3. 113—14. 15/3. Chemnitz.)

HÖHN.

J. Tillmans, *Über die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure im Wasser.* (Vortrag auf der 84. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Münster i. W. Sept. 1912.) Zusammenfassende Besprechung an Hand der hierüber vorliegenden Literatur (vgl. TILLMANS u. HEUBLEIN, Gesundheitsingenieur 35. 669 u. Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 24. 429; C. 1912. II. 1395 u. 1750; NOLL, S. 1062). Danach ist von den Verf. der Best. der gesamten CO_2 das gewichtsanalytische Verf. von WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 735; C. 1904. I. 608) das geeignetste. Die Dicarbonat- CO_2 wird am besten durch Titration mit Methylorange als Indicator nach LUNGE bestimmt, bei Ggw. von Humussäure oder SiO_2 aus der Differenz von Gesamt- CO_2 und titrierter freier CO_2 oder mittels Regnung nach dem Freimachen der gesamten schwachen SS. durch Zusatz von Mineralsäuren bis zum Methylorangeumschlag. Die freie CO_2 kann mit genau bekannten Mengen von Phenolphthalein in Wässern bis 10° Härte titriert werden, härtere Wässer

sind vorher zu verdünnen (Vf., l. c.). Auf CaCO_3 kann stets nur ein Teil der vorhandenen freien CO_2 aggressiv wirken, da zu jedem Dicarbonatgehalt eine bestimmte Menge freier CO_2 vorhanden sein muß, um das Dicarbonat in Lsg. zu halten. Aus den von TILLMANS und HEUBLEIN (l. c.; siehe auch LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1910. II. Band. S. 299) angegebenen Zahlen, die durch von AUERBACH (Gesundheitsingenieur 35. Nr. 46) angestellte theoretische Erwägungen eine Bestätigung erfahren haben, kann man für jedes Wasser die „aggressive CO_2 “ nach analytischer Ermittlung der Dicarbonat- und freien CO_2 entnehmen. Die Unterss. hierüber ergeben eine Reihe wichtiger Schlußfolgerungen für die Praxis, insbesondere für Entsäuerung u. vielleicht auch Wiederereisung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 348—51. 12/4. 370—74. 19/4. Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. [Abt.-Vorst.: J. TILLMANS] d. Städt. Hyg. Inst. [Dir.: M. NEISSER.] RÜHLE.

R. Fresenius, *Die Entwicklung der Elektroanalyse*. Geschichtlicher Überblick über die Verwendung des elektrischen Stromes zu analytischen Zwecken. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 4—23. 17/4. [27/2.] Chem. Lab. FRESSENIUS. Wiesbaden.) JUNG.

L. W. Winkler, *Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks*. Das Verf. besteht darin, daß das Ammoniak in Borsäurelsg. geleitet u. unter Verwendung von Methylorange oder Kongorot direkt mit S. titriert wird. Das Verf. eignet sich besonders zur Stickstoffbest. nach KJELDAHL. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 231—32. 18/4. [27/2.] Budapest.) JUNG.

H. Nissenson, *Schnellmethoden zur Bestimmung von Antimon*. Als Schnellmethode zur Best. von Antimon eignet sich die vom Vf. angegebene Methode der Titration mit Kaliumbromat u. Indigo als Indicator (Chem.-Ztg. 27. 749; C. 1903. II. 601). Außerdem kann zur Schnellbest. die Elektrolyse des Sulfosalzes benutzt werden, wenn man einen Korrektionsfaktor in Rechnung zieht. Die Substanz wird durch Ätznatron in Lsg. gebracht, dann fügt man 80 ccm einer kalt gesättigten Schwefelnatriumlsg. hinzu, erhitzt zum Sd. u. filtriert in eine tarierte Platinschale. Die Elektrolyse ist in ca. $1\frac{1}{4}$ Stde. bei einer Stromdichte $\text{ND}_{100} = 1,5$ Amp. beendet. In oxydischen Erzen und Schlacken wird Sb bei Abwesenheit von As bestimmt, indem die Substanz mit Natriumsuperoxyd ca. 10 Min. erhitzt, dann mit W. ausgelaugt, die Lsg. salzsauer gemacht u. zur Trockne verdampft wird. Man löst den Rückstand mit HCl, filtriert und sättigt das Filtrat mit H_2S . Schwefelantimon wird in konz. HCl gelöst und die kochende, h. Lsg. mit Kaliumbromat titriert. Bei Anwesenheit von Arsen läßt sich die vom Vf. früher beschriebene Methode der Arsen-Antimontrennung anwenden. (Chem.-Ztg. 26. 848; C. 1902. II. 912.) Die Arsen-Antimontrennung läßt sich auch so ausführen, daß man mit Natriumsuperoxyd aufschließt, die Schmelze in konz. HCl löst, trockenen H_2S einleitet, der nur Arsensulfid fällt. Man filtriert u. wäscht mit HCl-haltigem W. aus. Der Nd. wird mit W. bis zur Lsg. gekocht, nach dem Ansäuern titriert man das As mit Kaliumbromat u. Indigo. In das Filtrat vom Schwefelarsen wird H_2S eingeleitet, der Nd. abfiltriert, in HCl gelöst u. Sb in der h. Lsg. titriert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 46—48. 17/4. [4/3.] Lab. d. Akt.-Ges. f. Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation. Stollberg [Rhld.]) JUNG.

Erich Kretschmer, *Über die Titration der Harnsäure im Harn nach vorgängiger Silberfällung*. Die Unters. bezweckt, die an sich sehr exakte, aber zeitraubende Harnsäurebest. nach SALKOWSKI für klinische Zwecke zu modifizieren, indem der Vers. gemacht wird, in dem Harnsäuresilbernd. die Harnsäure mittels

KMnO₄ zu titrieren. Das Ergebnis wird vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Das nach SALKOWSKIS Methode aus dem Harn ausgefällte Magnesiumsilberurat läßt sich nach Zersetzen durch konz. H₂SO₄ mit $\frac{1}{30}$ -n. KMnO₄ glatt titrieren, nachdem das ausgeschiedene Ag₂SO₄ abfiltriert worden ist. Die im Vergleich mit der alten SALKOWSKISchen Methode etwas höheren Werte dürften dadurch zustande kommen, daß auch die im Silbernd. mitgefällten Purinbasen oxydiert werden, und zwar allem Anschein nach vollständig. Auf einen etwaigen Gehalt des Nd. an Harnstoff ist die Erhöhung der Werte jedenfalls nicht zurückzuführen, da selbst eine 0,1%ig. Harnstofflg. noch nicht von einer $\frac{1}{30}$ -n. KMnO₄-Lsg. angegriffen wird. Für klinische Zwecke ist die Methode wegen ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit zu empfehlen. (Biochem. Ztschr. 50. 223—32. 21/4. [14/2.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Georg Buchner, *Zur Honiguntersuchung*. Ein Blütenhonig zeigte beim Mikroskopieren seiner zentrifugierten Lsg. neben einzelnen Pollenkörnern verhältnismäßig viel Kryställchen von Ca-Oxalat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 132—33. 15/4. [8/4.] München.)

RÜHLE.

J. F. Liverseege und Norman Evers, *Die Bestimmung von Benzoesäure in Milch*. 100 ccm Milch werden mit 10 ccm starker H₂SO₄ versetzt und im Dampfstrom 600 ccm übergetrieben; das Destillat wird mit 5 ccm konz. HCl versetzt und nacheinander mit 100, 35 u. 35 ccm Ä. ausgeschüttelt. Der äth. Auszug wird in einer Glasschale verdunstet (bei gewöhnlicher Temp.) und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Vom Gewichte des Rückstandes sind 5 mg in Abzug zu bringen als Korrektur für den von reiner Milch hinterlassenen Rückstand. Nach diesem Verf. werden etwa 45% der vorhandenen Benzoesäure erhalten. Zum Nachweise, daß Benzoesäure vorliegt, empfehlen Vf. die HALPHENSche Probe (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 201; Moniteur scient. [4] 22. II. 602; C. 1908. II. 1129) mit geringen Abänderungen hinsichtlich der Mengen der verwendeten Reagenzien. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 319—20. 15/4. [6/3.*])

RÜHLE.

H. Serger, *Über die Bestimmung von festen Fettsäuren nach O. Hohner und C. A. Mitchell*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von HEIDUSCHKA u. BURGER (S. 1632) beschreibt Vf. das Verf. von HEHNER u. MITCHELL unter Verwendung des früher bereits angegebenen Eistrichters (Pharm. Zentralhalle 50. 641; C. 1909. II. 1105), der in zahlreichen Fällen stets zufriedenstellende Ergebnisse liefert hat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 131—32. 15/4. [18/3.] Braunschweig. Lab. d. Vers.-Stat. f. d. Konservenind. Dr. SERGER u. HEMPEL.)

RÜHLE.

James Small, *Der Identifizierungswert der Haare bei der Untersuchung von Kräutern und Blättern*. Mkr. Abbildungen von Haaren und Drüsenhaaren von 42 verschiedenen Drogen der verschiedensten Pflanzenfamilien. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 587—91. 26/4. [8/4.*] London.)

GRIMME.

C. C. O'Loughlin, *Die Bestimmung von mineralischen Beimengungen in Asphaltblöcken*. Vergleichende Best. nach der Filtrationsmethode und der Zentrifugalmethode. 1. Filtrationsmethode: 10 g Asphalt werden in einem passenden Trichter auf ein SCHLEICHER und SCHÜLLSches Filter (Nr. 597) von 9 cm Durchmesser gegeben. Die M. wird mit CS₂ durchtränkt, einige Zeit stehen gelassen und das Gelöste mit wenig CS₂ ausgewaschen. Dies wird so oft wiederholt, bis nichts mehr in Lsg. geht. Nach zweimaligem Nachwaschen mit PAe. wird ge-

trocknet, das Ungelöste vom Filter in ein Becherglas gespült, das Filter verascht, die Asche in das Becherglas gegeben und das Ganze bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Genannte Methode dauert durchschnittlich 4—10 Stdn., manchmal sogar 20 Stdn. unter Verbrauch von ca. 250 ccm CS_2 . — 2. Zentrifugalmethode. 50 g Asphalt werden mit 50 ccm CS_2 in einer DULINSchen Rotarexentrifuge aus-zentrifugiert. Das Verf. wird mit 50 und 25 ccm Lösungsmittel wiederholt, worauf sicher alles Lösliche herausgelöst ist. Der Rückstand aus der Zentrifuge wird in ein Becherglas gespült und wie bei 1 weiter verarbeitet. Arbeitsdauer 10 bis 15 Minuten, Verbrauch 125 ccm CS_2 . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 320—21. April 1913. [21/11. 1912.] Seattle, Wash. 205 Colman Building.) GRIMME.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kindscher, *Zur direkten Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Vff. berichten über Verss., die den Zweck verfolgten, diejenigen Versuchsbedingungen aufzufinden, unter denen die Fehlerquellen des BUDDESchen Bromidverf. vermeiden lassen und als Prod. der *Einw. von Brom auf Kautschuk* mit Sicherheit das Tetrabromid erhalten werden kann. Diese Verss. betreffen den Einfluß, den einerseits die Dauer der Bromierung und die Menge des angewandten Broms u. andererseits die Temp. auf die Zus. des Bromids ausüben. Als Quellungsmittel für den Kautschuk benutzten Vff. statt des von BUDDÉ angewandten Tetrachlorkohlenstoffs Chlf. , in dem sich nach früheren Beobachtungen der Vff. das Bromid leicht löst. Nach der in jedem Falle angewandten Versuchs-dauer wurde die Chlf. -Lsg. mit der 3—4fachen Menge Benzin versetzt, das ausgefällte Bromid abfiltriert u. mit A. so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abließ und der Rückstand rein weiß erschien. Sodann wurde mit h. W., dann wieder mit A. u. schließlich mit Ä. ausgewaschen u. getrocknet. Eine gewogene Menge des Bromids wurde mit der 3—4fachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat bei Rotglut möglichst nicht überschreitender Temp. aufgeschlossen, die Schmelze mit W. aufgeweicht, in der Kälte mit HNO_3 eben angesäuert und mit überschüssigem AgNO_3 versetzt. Dann wurde aufgeköcht und der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und gewogen. Falls titriert wurde, wurde eine abgemessene Menge eingestellter AgNO_3 -Lsg. zugesetzt und in üblicher Weise mit Rhodanammonium zurücktitriert. Bei den verschiedenen Versuchsreihen wurden je 0,1 g des vorher mit Aceton erschöpfend extrahierten Kautschuks in 15, bezw. 25 ccm Chlf. aufgequollen u. die Lsg. mit 4, 3 oder 1 ccm freien Broms versetzt. Die Verss. zeigten, daß bereits nach 4 Stdn. bei Zimmertemp. eine merkliche Überbromierung stattfindet, jedoch scheint die Größe des Bromüberschusses keinen wesentlichen Einfluß auf den Grad der Überbromierung auszuüben, denn die nach gleichen Zeiten mit verschiedenen Bromüberschüssen erhaltenen Werte stimmen untereinander nahe überein. Die mit verdünnten Lösungen (25 ccm Chlf.) erhaltenen Bromwerte zeigen bei gleicher Einwirkungsdauer erheblich geringere Überbromierung als in den konzentrierteren Lsgg., jedoch stimmen die Einzelwerte gleicher Versuchsdauer nicht gut untereinander überein.

Zu anderen Ergebnissen führten dagegen die Verss., die in der gleichen Weise, aber unter Eiskühlung, ausgeführt wurden. Sie zeigten, daß beim Arbeiten in Chloroformlsg. unter Eiskühlung die Zusammensetzung des gebildeten Kautschukbromids sowohl von der Dauer der Bromierung wie auch von der Größe des angewendeten Bromüberschusses in weiten Grenzen unabhängig ist.

Damit ist die Grundlage für eine einwandfreie Bromidbest. des Kautschuks geschaffen, zumal nach Vorverss. auch die Anwendung auf vulkanisierten Kautschuk ohne weiteres möglich erscheint. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 70—82. 17/4. Kgl. Mate-rialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde-West.) ALEXANDER.

Gustav Lambris, *Wasserbestimmung in den bei der Destillation von Brennstoffen auftretenden flüchtigen Produkten*. Das einzige Trockenmittel, welches sich zur Wasserbest. in den Destillationsprodd. eignet, ist *Phosphorpentoxyd*. Versuche über das Verhalten des Phosphorpentoxyds gegen die Destillationsprodd. der Steinkohle ergaben, daß *Wasser* von Phosphorpentoxyd bei 200° quantitativ zurückbehalten wird. *Benzol*, *Toluol*, *Xylol* werden von Phosphorpentoxyd auch bei 100° nicht absorbiert. *Ammoniak* und *Pyridin* hingegen werden quantitativ zurückbehalten. Eine quantitative Best. der Basen gestattet es, das Gewicht des Wassers um diese Werte zu korrigieren. *Phenol* wird ebenfalls gebunden. *Naphthalin* bleibt völlig intakt u. sublimiert bei 150° aus dem Phosphorpentoxyd heraus. *Schwefelwasserstoff*, *schweflige Säure*, *Cyanwasserstoff*, *Cyngas*, die leichten u. schweren-KW-stoffe, soweit sie im Leuchtgas vorkommen, sowie *Kohlensäure* u. *Kohlenoxyd* wirken auf Phosphorpentoxyd nicht ein. Die zu hohen Werte bei einer Wasserbest. sind also nur der Rk. von Ammoniak, Pyridin u. Phenol mit Phosphorpentoxyd zuzuschreiben. Bei der Wasserbest. ist die Anwendung absolut reinen Phosphorpentoxyds nicht erforderlich. Ammoniak u. Pyridin werden im Phosphorpentoxyd bestimmt, indem man das P_2O_5 langsam an der Luft zerfließen läßt, mehrmals den mit Wasser aufgenommenen Rückstand durch Hartfilter filtriert, aus stark alkal. Lsg. destilliert, das Destillat mit H_2SO_4 unter Anwendung von Kongorot als Indicator titriert, die Lsg. unter Zugabe von Ammoniumsulfat eindampft, den Rückstand erhitzt u. die durch Verflüchtigung von Pyridin frei gewordene H_2SO_4 zurücktitriert. Pyridinbasen werden in analoger Weise bestimmt, das Basengemisch wird als reines Pyridin titriert u. zur Berechnung der Menge der Basen der gefundene Wert mit $\frac{5}{4}$ multipliziert. Die Best. des Phenols geschieht nach der KOPPESCHAARSCHEN Methode durch Bromierung. Man titriert mit Bromlsg. von bekanntem Gehalt u. titriert den Überschuß an Br in Form einer äquivalenten Menge Jod durch Natriumthiosulfat zurück. Das Phenol wird zu diesem Zwecke aus dem Phosphorpentoxyd mit Wasserdampf in saurer Lsg. ausgetrieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 24—39. 17/4. [21/2.] Chem.-techn. Inst. Techn. Hochsch. Aachen.) JUNG.

Christian E. G. Porst und Harry A. Crown, *Eine polarimetrische Methode zur Bestimmung von Stärke in Papier*. Die Vff. haben durch exakte Verss. festgestellt, daß bei Anwendung von kleinen Mengen $[\alpha]_D^{20}$ von Stärke, nach der Methode LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 205; C. 1907. II. 1272) = 207° ist, und daß Zusätze von stärkefreiem Filtrierpapier die Drehung nicht beeinflussen. Hierauf basieren sie eine Methode zur Best. von Stärke in Papier. Das Papier wird mit 40 ccm konz. HCl im Mörser verrieben und $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° stehen gelassen. Die M. wird sodann in einen 200 ccm-Kolben gegeben, unter Nachspülen mit HCl (D. 1,125) und bei 20° mit derselben HCl aufgefüllt. $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° stehen lassen, filtrieren (Klären mit Phosphorwolframsäure ist unnötig) und im 200 mm-Rohr bei 20° polarisieren. Auf diese Weise wurden ca. 60 Papierproben untersucht. Die gefundenen Werte für Stärke schwanken zwischen 0 u. 4,7%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 304. April. [7/1.] Edgewater, N. J. Corn Products Refining Co.) GRIMME.

R. Lachmann, *Die Prüfung der pergamentierten Papiere*. Die Prüfung nach FORTINI und CECCHERELLI (S. 1238) ist umständlich und unzuverlässig. Am einfachsten und leichtesten läßt sich echtes Pergamentpapier von Pergamentersatzpapieren unterscheiden durch die „Kauprobe“ (vgl. HERZBERG, S. 1238), durch Kochen in 1—2%ig. NaOH oder in W. und endlich, indem man das Papier mit einer Lsg. von Jod in $ZnCl_2$ -Lsg. betupft und dann in W. legt. Der entstandene schwarzblaue Fleck verschwindet dabei bei Pergamentersatzpapieren in wenigen

Minuten, bei echtem Pergamentpapier hält er sich stundenlang. Letztere Probe ist nur in Verb. mit den 3 anderen zuverlässig. S. Bloch hält die vorstehend genannten 4 Proben auch für einfacher u. schneller. Wenn FORTINI u. CECCHERELLI (l. c.) hervorheben, daß echtes Pergamentpapier für W. undurchlässig ist, während dies die Pergamentersatzpapiere nicht sind, so trifft dies jetzt nicht mehr zu, da nach FUES (D.R.P. 251159) auch letztere wasserecht und wasserfest dargestellt werden können. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem.-Ztg. 37. 470. 17/4. [27/2.] Hanau und [28/2.] Okrifelt a. M.) RÜHLE.

V. Fortini und A. Ceccherelli, *Die Prüfung der pergamentierten Papiere*. (Vgl. vorst.-Ref.) Die Prüfung mit der VICATSchen Nadel ist weder umständlich, noch unsicher; sie hat den Vorzug der Sicherheit, die in der Erlangung zahlenmäßiger Ergebnisse liegt, und die von den 4 von LACHMANN angegebenen Proben nicht geboten wird. Das Verf. von FUES ist ganz neu; ein solches Papier hat Vf. noch nicht vorgelegen. Sollte bei einem solchen Papiere ihr Verf. versagen, so müßten auch die 3 ersten Proben, die LACHMANN angibt, u. für die auch BLOCH eintritt, versagen, da sie auf demselben Prinzipie beruhen, wie das Verf. der Vf. Bei der Chlorzinkjodprobe erhielten Vf. nicht ganz zweifelsfreie Ergebnisse. (Chem.-Ztg. 37. 470. 17/4. [24/3.] Genua.) RÜHLE.

Technische Chemie.

H. C. Hottel, *Die Sterilisierung von Trinkwasser zu Trenton*. Bericht über die Erfolge mit der Desinfektion von Trinkwasser durch Zusatz von Chlorkalk. Der Zusatz von Chlorkalk wurde so geregelt, daß auf 1000000 Teile W. 0,8—1,0 Teile wirksames Cl kamen. Die Abtötung der pathogenen Keime betrug 94,1%. Es werden Angaben gemacht über die maschinellen Einrichtungen. Dieserhalb wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 319—20. April. [6/1.] Trenton, New Jersey.) GRIMME.

Otto Wendel, *Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg*. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 143—45. 30/4. — C. 1913. I. 1550.) FÖRSTER.

George S. Jamieson, *Phosphate in Abflußwässern*. Bei der colorimetrischen Best. der P_2O_5 in Abflußwässern besteht die größte Schwierigkeit in der Zerstörung der organischen Substanz. Vf. arbeitet wie folgt: 50 ccm W. werden mit 2 ccm HNO_3 (D. 1,07) abgedampft, der Rückstand wird mit 2 ccm verd. HNO_3 angefeuchtet und nach Zusatz von 0,5 ccm $KMnO_4$ -Lsg. (1%/₀₀) zur Trockne verdampft, 1 Stde. bei 100° erhitzt und mit 3 ccm verd. HNO_3 + 15 ccm W. ausgezogen. Nach kurzer Zeit wird in ein 50 ccm-Neßlerglas übergespült (event. filtriert), auf 50 ccm verd. u. mit 4 ccm 1,5%ig. Ammoniummolybdatslg. vermischt. Entstandene Färbung mit frisch hergestellter Testlg. vergleichen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 301—2. April. [5/2.] New Haven, Conn. SHEFFIELD chem. Lab. der Yale Univ.) GEIMME.

Josef Wolf, *Die Verwendung des Zinkoxyds in der Keramik, im besonderen zur Herstellung von Glasuren*. Aus den in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß je nach der Höhe der Brenntemp. und der Zus. der Glasur sich durch Zusatz von Zinkoxyd ganz durchsichtige, milchige, hell oder ganz deckende, kristallisierte oder matte Glasuren erzielen lassen. Mattglasuren erhält man leichter aus bleioxydhaltigen, tonerdearmen als aus bleifreien Glasuren. Für die Herst. kristallisierter Glasuren haben sich entweder nur alkali-zinkoxyd-

haltige oder aber alkalikalk-zinkoxydhaltige Glasuren bewährt. In alkali-tonerdearmen Bleiglasuren in tonerdehaltigen als RO-Base nur Bleioxyd enthaltenden Glasuren, in bleioxyd-tonerdefreien, borsäurehaltigen und in bleifreien, tonerdebor-säurehaltigen Alkalikalkglasuren muß die molekulare Menge des Zinkoxyds, die mit den anderen RO- u. R_2O_3 -Basen, eins ergibt, gleich der Hälfte der molekularen Menge der Kieselsäure sein, wenn Mattglasuren entstehen sollen. Tonerde-, borsäurehaltige Alkali- oder Alkali-Kalk-Bleiglasuren werden schon matt, wenn die molekulare Menge des Zinkoxyds, die Summe der RO- und R_2O_3 -Basen gleich eins gesetzt, ein Drittel der molekularen Menge der Kieselsäure beträgt, und wenn sich die Summe der anderen RO- u. R_2O_3 -Basen zur Kieselsäure wie 1 : 1 verhält. Die besten Mattglasuren werden erzielt, wenn das Sauerstoffverhältnis der RO- u. R_2O_3 -Basen zur Kieselsäure zwischen den Grenzen 1 : 2 als Höchstwert und 1 : 1 liegt. Für die Entstehung von Kristallen in Zinkglasuren scheint es wichtig zu sein, daß sich das Sauerstoffverhältnis der Flußmittel zur Kieselsäure in den Grenzen 1 : 1 und 1 : 4 bewegt. Das Zinkoxyd muß mindestens $\frac{1}{3}$ der molekularen Menge der RO- und R_2O_3 -Basen ausmachen. (Sprechsaal 46, 237—39. 17/4. u. 256—59. 24/4. Chem. Lab. d. K. K. Fachschule f. Keramik u. verwandte Kunstgewerbe Teplitz-Schönau.)

JUNG.

Johannes K. Neubert, *Die Tonverflüssigung durch Alkali*. Nach einer einleitenden zusammenfassenden Darst. der früheren Arbeiten über die Tonverflüssigung berichtet Vf. ausführlich über die Unters. der beim Schütteln von Ton, Seilitzer Erde (mit und ohne Humussubstanz) mit Natronlauge verschiedener Konzentration, resp. mit Kalklg., sowie von Kohle (mit u. ohne Humussubstanz) mit Natronlauge entstehenden Gleichgewichte, über Leitfähigkeitsmessungen von Humussubstanz-Kalklgg., über die Messung von Ausflußgeschwindigkeiten u. die Best. des Spannungsgefälles alkalischer Tonbreie, u. diskutiert den *Zusammenhang zwischen Ton-suspension und verflüssigtem Tonbrei und die Wirkung des Alkalis auf Ton*.

Die Systeme NaOH-Ton-Wasser, $Ca(OH)_2$ -Ton-Wasser, NaOH-Seilitzer Erde-Wasser mit und ohne Humussubstanz, NaOH-Kohle-Wasser mit und ohne Humussubstanz stellen im wesentlichen Adsorptionsgleichgewichte dar. Der Humussubstanzgehalt der Systeme NaOH-Ton-Wasser und NaOH-Seilitzer Erde-Wasser-Humussubstanz prägt sich in dem Verlauf der logarithmischen Adsorptionskurven aus durch einen steilen Abfall nach der Seite der niedrigen NaOH-Konzentrationen u. ein abgeflachtes Ansteigen nach der Seite der höheren NaOH-Konzentrationen. In besonders ausgeprägter Form zeigt sich der steile Abfall beim System $Ca(OH)_2$ -Ton-Wasser; die Ggw. von Humussubstanz reicht aber nicht ganz zur Erklärung aus, sondern es muß eine chemische Einw. des Kalkes auf die mineralischen Tonbestandteile angenommen werden. Beim System NaOH-Kohle-Wasser-Humussubstanz veranlaßt die Humussubstanz eine Erhöhung der Adsorptionskonstante β . Dieser ungleiche *Einfluß der Humussubstanz* wird durch die verschieden starke Adsorptionskraft des Adsorbens gegenüber dem Alkalihumat bewirkt.

Suspension u. Verflüssigung der Tone laufen einander nicht parallel. Hierbei ist der jeweilige Grad der Verdünnung von wesentlichem Einfluß. Bei niedrigeren Konzentrationen als derjenigen, welcher das Verflüssigungsoptimum entspricht, ist eine mit zunehmender Zeit u. abnehmender Konzentration immer deutlicher werdende Ansteifung erkennbar. Bei höheren findet nach anfänglicher Versteifung eine Verflüssigung („Rückverflüssigung“) statt, welche erst ziemlich rasch verläuft, ohne dann aber, selbst nach längerer Zeit, ihr Ende zu erreichen. Diese Erscheinungen erklären sich einmal in der Quellbarkeit der Tone, ein andermal in dem allmählichen Lösen der Humussubstanz zu Alkalihumat, in der damit verknüpften Aufspaltung des Tones u. der entsprechend der Lsg. der Humussubstanz sich steigern-

den Schutzwirkg. des Alkalihumats. Die Erscheinung der Rückverflüssigung ist an das Vorhandensein der Humussubstanz als eingetrocknetes Gel gebunden. (Kolloidchem. Beih. 4. 261—342. 25/4. 1913. [23/12. 1912.] Dresden. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. B. Rosa, Burton McCollum und O. S. Peters, *Wirkung elektrischer Ströme auf Mörtel*. Zylinderförmige Mörtelstücke von 6 engl. Zoll Durchmesser u. 8 Zoll Höhe enthielten im Innern eine Metallelektrode und waren von W. bedeckt, in dem sich eine Eisenplatte als zweite Elektrode befand. Wenn die eingebettete Elektrode als Anode dient, so wird durch Spannungen von mehr als 15 V. eine Zerstörung des Mörtels herbeigeführt. Bei Anwendung von 2—15 V. ist die Zerstörung selbst bei einer Stromdurchgangszeit von 7½ Monaten unmerklich. Wenn die eingebettete Elektrode als Kathode dient, so ist keine Korrosion zu beobachten, wohl aber war häufig die Berührung zwischen Elektrode und Mörtel verloren gegangen. Die nächste Umgebung der Kathode hatte sich merklich dunkler gefärbt und war so weich geworden, daß der Mörtel mit einem Messer leicht abgeschabt werden konnte. Der Widerstand des Mörtels wächst während der Elektrolyse außerordentlich stark an. (Journ. Franklin Inst. 175. 425—27. April. U. S. Bureau of Standards.) MEYER.

H. Hanemann und Ch. Lind, *Über Materialveränderung durch Kaltwalzen*. Vf. untersuchten eingehend die Veränderung von Bandstahl in seiner Struktur u. seinen Eigenschaften. Das aus dichtem, lamellarem Perlit mit sorbitischen Einschlüssen bestehende Ausgangsmaterial geht im Laufe des Kaltwalzens u. Glühens allmählich in den Zustand eines lockeren, körnigen Perlits über. Gleichzeitig vermindert sich die Festigkeit, vermehrt sich die Dehnbarkeit, die chemische Beständigkeit (Löslichkeit in H_2SO_4). (Stahl u. Eisen 33. 551—55. 3/4. Berlin. Metallogr. Abt. des eisenhüttenm. Lab. der Techn. Hochschule. — Hamburg.) GROSCHUFF.

S. H. Higgins, *Die Einwirkung von Neutralsalzen auf Bleichflüssigkeiten*. Beim Bleichen schwacher Lsgg. einer Zahl von Farbstoffen mit *Hypochloritlsgg.* hat Vf. gefunden, daß die bleichende Wrkg. beschleunigt wird durch die Ggw. neutraler Salze, wie NaCl, KF, $CaCl_2$, $BaCl_2$, und KBr. Dieselbe Beobachtung wurde beim Bleichen von Leinwand mit Hypochloritlsgg. gemacht. Durch Verss. konnte Vf. nachweisen, daß diese Beschleunigung indes nur während der ersten Minuten des Bleichens vor sich geht, und daß dann die Rk. stetig wie bei NaCl-freien Hypochloritlsgg. fortschreitet. Hieraus ergibt sich, daß diese beschleunigende Wrkg. nicht durch B. von Cl bedingt sein kann, da eine solche B. so lange vor sich gehen müßte, als noch Hypochlorit in der Lsg. vorhanden ist. Beim Bleichen von Farbstofflsgg. u. Leinwand mit *Chlorwasser* hatten die erwähnten Salze, mit Ausnahme von NaF und $HgCl_2$, die gleiche, anfänglich beschleunigende Wrkg. Wegen der Verss. zur Erklärung dieser Erscheinung vgl. Original. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 350. 15/4. 1913. [26/11. 1912.]) RÜHLE.

Rudolf Bude, *Studien über Theorie und Anwendung der Reduktionsätzen für Küpenfarbstoffe*. Replik gegen REINKING (S. 1552). (Färber-Ztg. 24. 103—4. 1/3.) HÖHN.

Manfred Ragg, *Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farbenindustrie im 2. Halbjahr 1912*. (Farbenzeitung 18. 1446—48. 5/4. 1497—99. 12/4. 1553—54. 19/4.) FÖRSTER.

Hans Hof, *Über ein neues Bleiweißherstellungsverfahren*. Die Angaben von G. ANDRÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 359; C. 87. 331) werden dahin be-

richtigt, daß bei der Umsetzung von Bleioxyd mit Chlormagnesiumlauge die Rk. nach dem Schema $\text{PbO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbCl}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ verläuft, und mit überschüssigem MgCl_2 ein Doppelchlorid $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Das bei der Umsetzung gebildete Mg(OH)_2 löst sich zu einem Magnesiumoxychlorid $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{MgO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Behandelt man die h. Lsg. mit W., so zerfällt das Magnesiumoxychlorid in MgCl_2 und Mg(OH)_2 , und dieses fällt aus dem aus Magnesiumbleidoppelchlorid entstehenden PbCl_2 eine Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ aus. Behandelt man den Nd. mit CO_2 bis zur neutralen Rk. und erhitzt unter Umrühren mehrere Stunden, so erhält man $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$. Geht man von Bleisulfat aus, so muß man zur Erzeugung des Mg(OH)_2 zur Chlormagnesiumlauge Kalkmilch bis zur Sättigung an Mg(OH)_2 zuzießen lassen. Fremde Metalloxyde werden außer Kupferoxydul und Silberoxyde von der MgCl_2 -Lsg. nicht aufgenommen. CuO und Ag_2O werden auf eingehängten Bleiplatten niedergeschlagen. Bei der Verarbeitung von Bleikammerschlamm reichert sich das Se in den Lösungsrückständen quantitativ an. Auf den angeführten Rkk. beruhen die vom Vf. angegebenen Verbesserungen seines früher veröffentlichten Verfs. (Chem.-Ztg. 35. 521; C. 1911. II. 166) zur Darst. von reinem Bleiweiß. Bleiweiß löst sich in Chlormagnesiumlauge unter B. eines Bleichlorocarbonats und Magnesiumoxychlorids. Letzteres zerfällt auf Zusatz von H_2O ; das entstehende Mg(OH)_2 wird an der Rotfärbung von Phenolphthalein erkannt. Der Vf. gibt daher der Formel von HOCHSTETTER den Vorzug gegenüber der neueren von FALK (Chem.-Ztg. 34. 567; C. 1910. II. 423). (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 40—45. 17/4. [28/2.] Wansleben am See. Lab. des Kaliwerkes „Vereinigte Ernsthall“.)

JUNG.

Horace C. Porter und Gúy B. Taylor, *Die spezifische Wärme der Kohle und ihre Beziehung zur Anwesenheit gebundenen Wassers in der Kohlensubstanz*. Auf Grund ihrer eingehenden Verss., die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referates wiedergeben lassen, kommen die Vff. zu dem Schlusse, daß die spez. Wärme der Kohle mit dem Wassergehalte steigt, wobei es einerlei ist, ob das W. frei oder gebunden ist. Der Wassergehalt beeinträchtigt die spez. Wärme so sehr, daß aus ihrer Best. ein Rückschluß auf den Gehalt an W. gemacht werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 289—93. April. [7/3.] U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Patente.

Kl. 12_m. Nr. 259997 vom 1/11. 1910. [8/5. 1913].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., und Walter Kirchner, Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Bariumoxyd durch Glühen von Bariumcarbonat*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlensäure der Heizgase vom Brennprod. durch Anwendung völlig gasdichten Gefäßmaterials abbält. Hierzu gehören neben Porzellan, Quarz usw. sämtliche hochschmelzende Metalle und Legierungen, im besonderen die hochschmelzenden Eisensorten.

Kl. 12_q. Nr. 259874 vom 13/10. 1912. [5/5. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von N-Alkarylverbindungen des p-Oxyphenyläthylamins*, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Oxyphenyläthylamin mit aromatischen Aldehyden kondensiert u. die so gewonnenen SCHIFFSchen Basen durch Reduktion nach den üblichen Methoden in die entsprechenden sekundären Amine überführt. Die Verb. besitzen andere therapeutische Eigenschaften als das p-Oxyphenyläthylamin. Die SCHIFFSche Base aus

p-Oxyphenyläthylamin und Benzaldehyd, Krystalle, F. 148°, gibt bei der Reduktion das *N*-Benzyl *p*-oxyphenyläthylamin, $C_{15}H_{17}ON$, farblose Nadeln, F. 143°, ll. in Ä., Chlf., wl. in k. A., Bzl., ll. in h. A., Bzl. Das Chlorhydrat, F. 216°, wl. in k. W., all. in h. W. Die SCHIFFSche Base aus *p*-Oxyphenyläthylamin und Piperonal, F. 159°, liefert bei der Reduktion *N*-Piperonyl-*p*-oxyphenyläthylamin, $C_{16}H_{17}O_3N$, Krystalle F. 115°, ll. in Ä., Chlf., wl. in k. A., Bzl., ll. in h. A., Bzl. Chlorhydrat, F. 219°, wl. in k. W., ll. in h. W. Die SCHIFFSche Base aus *p*-Oxyphenyläthylamin und Veratrumaldehyd, F. 114°, gibt bei der Reduktion das *N*-Veratryl-*p*-Oxyphenyläthylamin, F. 118°, ll. in A., Chlf., wl. in k. A., Bzl., ll. in h. A., Bzl. Chlorhydrat, F. 215°. Die SCHIFFSche Base aus *p*-Oxyphenyläthylamin und Salicylaldehyd, gelbe Nadeln, F. 145°, liefert bei der Reduktion das *N*-*o*-oxybenzyl-*p*-oxyphenyläthylamin, farblose Nadeln, F. 115°.

Kl. 12_q. Nr. 259875 vom 24/12. 1911. [8/5. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitrooxystibinsäuren, darin bestehend, daß man Nitroverbindungen aromatischer Aminostibinsäuren mit Ätzalkalilaugen bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt. Die als Ausgangsstoff dienende 3-Nitro-4-acetylamino-benzol-1-stibinsäure wird durch Nitrieren des trockenen Nalzes der 4-Acetylamino-benzol-1-stibinsäure erhalten, sie bildet ein gelbbraunes Pulver, ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, verpufft beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird 3-Nitro-4-oxybenzol-1-stibinsäure gebildet, braunes Pulver, verpufft bei höherer Temp., ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten u. Ammoniak, unl. in organischen Fl. außer Eg.

Kl. 21_b. Nr. 259999 vom 15/3. 1910. [6/5. 1913].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., Galvanisches Element, dessen Depolarisationsmasse aus einem innigen Gemenge einer Mangansauerstoffverbindung mit Graphit besteht. Die Depolarisationsmischung enthält tiefschwarzes, gutleitendes Mangansuperoxyhydrat.

Kl. 22_a. Nr. 259952 vom 11/8. 1910. [8/5. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes. Es wurde gefunden, daß der Farbstoff aus der Tetraazoverb. der *p*, *p'*-Diaminodiphenylharnstoff-*m*, *m'*-disulfosäure mit 2 Mol. *m*-Phenyldiamin vorzüglich geeignet ist, auf der Faser durch Nachbehandlung mit diazotiertem *p*-Nitranilin ein weiß ätzbares, waschechtes, sehr gut lichtechtes Rotbraun zu liefern.

Kl. 22_b. Nr. 259881 vom 11/2. 1912. [3/5. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Chlor-1-methylantrachinon mit Brom behandelt. Der Körper krystallisiert aus Nitrobenzol in orangefarbenen Krystallen, F. über 300°, Lsg. in H_2SO_4 rot, durch Zusatz von Cu-Pulver schlägt die Farbe nach grün um. Er färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in orangefarbenen Tönen an.

Kl. 28_a. Nr. 259922 vom 4/9. 1912. [6/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255110; C. 1913. I. 359.)

Albert Wolff, Köln, Verfahren zur Herstellung von Chromleder. Es werden gerbfertige Blößen mit einer wss. Lsg. von stark (annähernd $\frac{2}{3}$) basischer Chromformiatlsg. behandelt.