

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II.

Nr. 10.

3. September.

## Apparate.

Ernst Asbrand, *Runder Finkenturm*. Die im Original abgebildete Ausführung zeigt einen zylindrischen Mantel mit 3 Beinen; der obere Mantelrand ist geschlitzt u. konisch aufgeweitet, so daß auch große Schalen sicher aufsitzen und gleichmäßig erwärmt werden. Die innen angenieteten und umgebogenen Beine tragen den Einsatz mit 3 Drahtnetzen, die leicht auszuwechseln sind. — Zu beziehen vom Chem. Lab. E. ASBRAND, Hannover-Linden, u. von C. GOERCKI, Hannover. (Chem.-Ztg. 37. 641. 27/5.) HÖHN.

H. Siedentopf, *Hilfsobjektiv für Voruntersuchungen zum Kardiod-Ultramikroskop*. Für Vorunterss. empfiehlt Vf. einen gewöhnlichen Objektträger aus Glas (aber nicht dicker als die sonst benutzten Quarzobjektträger), sowie das neue Hilfsobjektiv J\* von ZEISS (1,8 mm Brennweite u. 0,9 Apertur; ermöglicht mit Kompensationsokular 18 eine etwa 2340-fache Vergrößerung) mit Wasserimmersion (der Wassertropfen ist möglichst klein zu nehmen) zu verwenden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 68—69. Febr. [26/1.] Jena.) GROSCHUFF.

Hahn, *Universalextraktionsapparat*. Der App. zur Extraktion von festen Gegenständen und Fll. besteht aus einem zylindrischen, unten verjüngten Gefäß, das oben einen eingeschliffenen Deckel, in den ein Rückflußkühler eingesetzt werden kann, trägt. Unten wird durch einen Stopfen ein Abflußrohr eingeführt, dessen Höhe man nach der Menge des Extraktionsmittels reguliert. In das Gefäß wird für zu extrahierende Fll. ein weiter Glaszylinder, der unten mit Löchern versehen ist, für feste Körper ein unten mit Schlitz versehenes Glasrohr, eingesetzt. Bei der Extraktion fester Körper tropft das Extraktionsmittel im äußeren Gefäß durch die Substanz, dringt unten in das Einsatzrohr und fließt durch das Abflußrohr ab, bei Fll. drängt das Lösungsmittel die Fl. in das weite Einsatzrohr, perlt durch die Fl. hindurch und fließt durch das Abflußrohr ab. Der App. wird von der Firma Dr. R. HASE, Hannover, geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 880. 22/7.) JUNG.

Lenhard, *Kombinierter Destillationsapparat*. Bei dem zum Erhitzen unter Rückfluß und zum Abdestillieren dienenden *kombinierten Destillationsapparat* ist der Tropftrichter in dem eingeschliffenen Stopfen des Kolbens festgeschmolzen und mündet in den Innenraum des Kolbens. Dort endigt auch der ebenfalls mit dem Glasstopfen verschmolzene kurze Rohrstutzen, der konisch erweitert u. mit Innenschliff versehen ist. In diesen Schliff passen die konisch verjüngten Schliffteile des Kühlrohres. Ein aus dünnem Glas gefertigter Abtropfteller ist am Kühlerrohr festgehalten und hält das vom Kühlermantel abfließende Kondenswasser auf. Diese zum Erhitzen unter Rückfluß dienende Anordnung kann leicht zum Abdestillieren eingerichtet werden, indem man den Kühler aus der Umklammerung löst, in den Schliff ein Knierohr und den Kühler mit dem Schliffteil in den passenden Schliff des Knierohres einsetzt. Der App. wird von der Firma WARMBRUNN, QUILTZ

& Co., Berlin NW., Heidestr., vertrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 431. 25/7. [8/7.] Freiburg i. Br.) JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Eucken, *Die kinetische Theorie der Materie*. Bericht über einen vom 21. bis 26. April 1913 in Göttingen veranstalteten Vortragszyklus. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 1—8. 1/8.) BLOCH.

B. Kremann, *Stöchiometrie*. Bericht über die Fortschritte von Dezember 1912 bis Juni 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 9—26. 1/8.) BLOCH.

Albert P. Mathews, *Die Bedeutung der Beziehung zwischen molekularer Kohäsion und dem Produkt von Molekulargewicht und der Zahl der Valenzen*. Wie früher (Journ. of Physical Chem. 17. 181—204; C. 1913. I. 1646) gezeigt werden konnte, ist der Wert der VAN DER WAALSschen Konstanten  $a$ , die molekulare Kohäsion, oder der Wert  $M^2 \cdot K$ , der diese Konstante  $a$ , bezogen auf ein einzelnes Molekül, ist, proportional der  $2/3$  Potenz des Prod. aus Mol.-Gew. u. Valenzzahl:  $M^2 \cdot K = 2,98 \cdot 10^{-37}$  (Mol.-Gew.  $\times$  Valenzzahl) $^{2/3}$ . Die Kohäsion scheint eine Funktion der Valenz- und Atomelektronen u. wahrscheinlich magnetischer Natur zu sein. Magnetische Substanzen können als solche aufgefaßt werden, in denen die Kohäsionsfelder der Moleküle, die von ihrer Orientierung oder von ihrer Polarität herrühren, durch die umgebenden Moleküle nicht begrenzt oder neutralisiert werden. Unter diesen Umständen wirkt die kohäsive Attraktion scheinbar über molekulare Distanzen, und die Stoffe werden magnetisch. (Journ. of Physical Chem. 17. 481—500. Juni. Univ. Chicago.) MEYER.

Albert P. Mathews, *Ziehen sich die Moleküle gegenseitig umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung an?* (S. vorst. Ref.) MILLS hatte aus der empirisch gefundenen Formel  $\mu = \frac{L-E}{d^{1/2} - D^{1/2}}$ , wo  $L$  die äußere Verdampfungswärme,  $E$  die dabei geleistete Arbeit,  $L-E$  also die innere Verdampfungswärme einer Fl. von der  $D$ .  $D$  bedeutet, während der entstehende Dampf die  $D$ .  $d$  hat (Journ. of Physical Chem. 15. 417; C. 1911. II. 655), den Schluß gezogen, daß die Anziehungskraft zwischen den Molekülen umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ist. Ersetzt man die  $D$ .  $D$ . durch die spezifischen Volumina, so wird:

$$L-E = \mu \left[ \left( \frac{1}{v} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{V} \right)^{1/2} \right].$$

Andererseits ist nach VAN DER WAALS  $L-E = a \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{V} \right)$ , wo  $a$  die VAN DER WAALSsche Konstante ist. Eine weitere Unters. zeigt nun, daß die VAN DER WAALSsche Beziehung nur in der Nähe des kritischen Punktes gilt u. sonst durch die Formel  $L-E-J = a \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{V} \right)$  ersetzt werden muß, wo  $J$  die Zunahme der Rotationsenergie im Molekül ist. Die Gleichung von MILLS hingegen gilt in der Nähe des kritischen Punktes nicht mehr. Damit fällt auch der Schluß, daß die molekularen Anziehungskräfte dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional wirken. Der korrekte VAN DER WAALSsche Ausdruck hingegen führt zu dem Schluß, daß die Moleküle sich umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung anziehen. (Journ. of Physical Chem. 17. 520—35. Juni. Univ. Chicago.) MEYER.

**Max Becke**, *Über ein neues Verfahren der doppelten Umsetzung*. Das neue Verfahren der *doppelten Umsetzung im Krystallwasser* besteht darin, daß die Ausgangsmaterialien im festen Zustand bei Abwesenheit des zu ihrer Lag. erforderlichen W. durch inniges Zusammenmischen zur Einw. gebracht werden, wobei mindestens einer der Ausgangskörper im festen Zustand mit Krystallwasser (oder wenn krystallwasserfrei, mit der zur B. der krystallwasserhaltigen Form hinreichenden Menge W.) vorhanden sein muß. Vf. erläutert das Verf. an einer Reihe von Beispielen, die sich in erster Linie auf die *Darst. von Pigmenten oder Pigmentunterlagen* beziehen. Z. B. erhält man Tonerdehydrat durch inniges Mischen von kryst. Aluminiumsulfat u. Soda, Erwärmen auf ca. 40°, allmählichen Zusatz von W. nach Aufhören der Kohlensäureentw. und Abdekantieren der Glaubersalzlsg. — Gegen die übliche Umsetzung in wss. Lsgg. hat das Verf. hauptsächlich folgende Vorteile: Glatterer Verlauf der Umsetzung, weil nicht im Anfang der eine Bestandteil im großen Überschuß ist; gleichmäßigere Zus. u. bessere physikalische Beschaffenheit des Prod.; Vermeidung der aus dem W. stammenden Verunreinigungen; Möglichkeit der Verwendung von Ausgangsmaterialien, die in wss. Lsg. nicht anwendbar sind; geringer Reaktionsraum; Gewinnung der Prodd. in der zur Anwendung geeigneten Teig- oder Pulverform, daher in vielen Fällen Wegfall von Filtrier- und Preßvorrichtungen; Möglichkeit der unmittelbaren Vereinigung der Herst. der Farbunterlage mit der Farbengebung durch Zugabe von Farbstoffen, die mit der Unterlage eine Verb. eingehen, oder durch Einbettung von unl. Farbstoffen in das Substrat, ohne daß ein Auswaschen von l. Reaktionssalzen erforderlich wird; in Teig- oder Pulverform gewonnene Pigmente lassen sich direkt mit Leinölrnissen zu Anstrich- oder Druckfarben vereinigen; für die Darst. von Beizen die Möglichkeit, hochkonz. Lsgg. zu gewinnen. Ein Nachteil des Verf. ist, daß Verunreinigungen der festen Ausgangsmaterialien nicht durch Filtration etc. entfernbare sind. (Färber-Ztg. 24. 299—305. 15/7. [22/5.\*] Vortrag vor dem Kongreß d. Ver. d. Chem.-Coloristen, Berlin.)

HÖHN.

**Nilratan Dhar und Aswini Kumar Datta**, *Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Lösungsmittel*. Der Verteilungssatz in seiner einfachen Form gilt bekanntlich nur dann, wenn der gel. Stoff in beiden Lösungsmitteln den gleichen Molekularzustand besitzt. Man kann daher aus den Abweichungen vom Verteilungssatz auf die Molekulargröße oder Dissoziation schließen. Die Vff. wollen nach diesem Gesichtspunkt die Ionenspaltung eines Elektrolyten berechnen und stellen die Gleichung auf  $x : c = a : b$ . Hier bedeuten  $a$  und  $b$  die Löslichkeit eines Elektrolyten in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln,  $x$  den Betrag der undissoziierten Molekeln in W. und  $c$  den Betrag des Salzes im anderen Lösungsmittel. Die Verss. wurden ausgeführt mit *Lithiumchlorid* in W. und Amylalkohol, *Cadmiumjodid* in W. einerseits, Äthyläther und Amylalkohol andererseits. Es ergab sich, daß diese Methode nicht anwendbar zur Best. der elektrolytischen Dissoziation ist, da die für  $x$  erhaltenen Werte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten absolut nicht übereinstimmen. Spätere Verss. sollen dieses anomale Verhalten aufklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 583—85. 1/8. [2/5.] Presidency College. Chem. Lab. Kalkutta.)

SACKUR.

**G. Jäger**, *Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoult'schen Gesetze*. Nach Ansicht des Vfs. fehlt es bisher an einer überzeugenden einfachen kinetischen Ableitung der Gesetze der *verd. Lsgg.* Er sucht dieselbe durch einfache Vorstellungen in einer im Referat nicht näher wiederzugebenden Weise zu geben. Zunächst wird abgeleitet, daß der innere Druck einer Lag. der gleiche ist wie der des reinen Lösungsmittels. Dann ergeben sich ohne weiteres aus einer früher

vom Vf. abgeleiteten Beziehung zwischen Dampfdruck, Verdampfungswärme und innerem Druck (Ann. der Physik [4] 11. 1077) die bekannten Gleichungen für den Dampfdruck und die Gefrierpunktniedrigungen unendlich verdünnter Lsgg. (Ann. der Physik [4] 41. 854—65. 17/5. [21/5.]) SACKUR.

Georges Friedel, *Kritische Prüfung der Curie-Wulffschen Theorie der Krystallformen. Anwendung auf die anisotropen Flüssigkeiten.* Nach einer von P. CURIE entwickelten Theorie erfordert das Gleichgewicht zwischen einem Krystall und seiner gesättigten Lösung, daß die Summe  $\sum A \cdot S$ , wo  $A$  die Capillarkonstante der Fläche  $S$  ist, ein Minimum ist. Es wird gezeigt, daß diese Theorie sich nicht auf feste Krystalle anwenden läßt, denn sie nimmt die Existenz einer Gleichgewichtsform in Ggw. der gesättigten Lsg. an, während die Erfahrung lehrt, daß unter diesen Bedingungen alle Formen Gleichgewichtsformen sind. Wie WULFF gezeigt hat, muß die Gleichgewichtsform, für die  $\sum A \cdot S$  ein Minimum ist, so beschaffen sein, daß die Flächenabstände von einem bestimmten, zentral gelegenen Punkte proportional den Konstanten  $A$  sind. Das sich hieraus ergebende Gesetz von WULFF, demzufolge bei langsamem Wachstum die normalen Krystallisationsgeschwindigkeiten den Capillarkonstanten proportional sein müssen, ist damit nur dann im Einklang, wenn sich die in Frage stehenden Geschwindigkeiten auf die Gleichgewichtsform beziehen. Da nun die CURIESche Gleichgewichtsform nicht existiert, so fällt auch das WULFFSche Gesetz. Auf fl. Krystalle hingegen läßt sich die CURIE-WULFFSche Theorie anwenden. (Journ. de Chim. physique 11. 478—519. 25/7. [12/2.] St. Etienne, École Nationale des Mines.) MEYER.

Wilder W. Bancroft, *Die Theorie der Emulsionierung.* V. (Vgl. Journ. of Physical Ch. 16. 739—58; C. 1913. I. 768.) Die Betrachtungen über Lanolin auf Grund der vorliegenden Literatur lehren, daß Lanolin eine Emulsion von Wollfett mit W. als disperser Phase ist. Verschiedene Eigenschaften von Schmiermitteln sind auf die Ggw. emulsierten W. zurückzuführen. Als emulsionierendes Agens dient hierbei wahrscheinlich Kalkseife. In Mischfarben ist ebenfalls das W. die disperse Phase, und das gel. Harz wirkt emulsionierend. Wenn die Oberflächenspannung zwischen der Fl.  $A$  und dem emulsionierenden Mittel geringer ist als zwischen der Fl.  $B$  und diesem Mittel, dann ist  $A$  die dispergierende und  $B$  die disperse Phase. Ein hydrophiles Kolloid erleichtert die Betätigung des W. als Dispersionsmittel, während ein hydrophobes Kolloid W. zur dispersen Phase zu machen sucht. Wenn man zwei vollständig miteinander mischbare Fl. miteinander emulsionieren will, muß man einen Stoff hinzufügen, der sie nur teilweise mischbar macht. Die Vereinigung der Emulsionströpfchen kann durch elektrische Ladungen hintangehalten werden, die auf Absorption eines Überschusses eines Ions zurückzuführen sind. Alle Faktoren, welche das Häutchen um die Emulsionströpfchen zerstören oder ihre Ladungen neutralisieren, machen die Emulsion weniger stabil. Das Knacken einer Emulsion ist oft auf die Wirksamkeit der Häutchen um die Tropfen zurückzuführen. Eine Erörterung dieser Erscheinung soll später bei einer Theorie der Gallerten erfolgen. Unter gleichen Umständen ist eine Emulsion um so stabiler, je kleiner die Tröpfchen sind. (Journ. of Physical Chem. 17. 501—19. Juni. CORNELL Univ.) MEYER.

G. Oesterheld, *Tantal als Kathodenmaterial.* Von BRUNCK sind Tantalelektroden zum Ersatz für Platinelektroden empfohlen worden (Chem.-Ztg. 1912. 1233; C. 1912. II. 1797). Die Verss. des Vfs. ergaben, daß dieser Ersatz nicht in allen Fällen möglich ist. Die Überspannung frischer Ta-Elektroden (kathodisch) liegt zwischen der des Cu u. der des Pb. Belädt man dagegen die Ta-Elektroden eine Zeit-

lang mit  $H_2$ , so zeigen sie ein Verhalten, welches sonst nur beim Pd bekannt ist; es findet nämlich die  $H_2$ -Abscheidung schon bei einem Potential statt, das unterhalb des reversiblen  $H_2$ -Potentials liegt, d. h. es wird  $H_2$  von den Ta-Elektroden aufgenommen. Dasselbe ergab sich bei Verss., bei denen Reduktionen organischer Stoffe an Ta-Kathoden erzielt werden sollten. Die Kathode nimmt an Gewicht zu und wird brüchig. Die Aufnahme des  $H_2$  beeinträchtigt daher auch die guten mechanischen Eigenschaften des Ta. Die Umwandlung der Struktur tritt schon ein, wenn weniger als 0,1%  $H_2$  aufgenommen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 585—87. 1/8. [31/5.] Basel. Anorgan. Lab. der Chem. Anstalt.) SACKUR.

**Ernst Schreiber**, *Über die Nachwirkungen bei dielektrischer Erregung*. Die Untersuchungsmethode beruht auf folgendem Prinzip: In einen Zylinderkondensator wird ein Isolator frei aufgehängt und durch ein elektrisches Feld dielektrisch erregt. Nach Abnahme des Feldes gleitet der Isolator in einen zweiten Kondensator und influenziert die innere Elektrode, die mit einem Quadrantelektrometer verbunden ist. Untersucht wurden *Kolophonium*, *Ebonit*, *Schellack*, *Siegellack*, *Schwefel* und *Paraffin*. Die entstehenden statischen Ladungen werden weder durch die Flamme, noch durch Röntgen- oder Radiumstrahlen beseitigt; sie verschwinden erst nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Jahre vollkommener Ruhe. Die Nachwrgk. wächst mit der Stärke und Dauer des erregenden Feldes; die Abklingungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Stärke und Dauer des erregenden Feldes ab. Diese Ergebnisse werden mittels der Elektronentheorie gedeutet. (Ann. der Physik [4] 41. 767—811. 17/7. [11/5.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**Emile Staico**, *Versuch einer Theorie der Mechanik der Magnetochemie*. Rein theoretische Betrachtungen, die im Original nachzusehen sind. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 22. 174—81. März-Juni. [2/4.] Paris.) MEYER.

**Maurice Prud'homme**, *Über die Dichte einiger Gase beim absoluten Nullpunkte und über ihre kritische Dichte*. Wenn man in der VAN DER WAALSSchen Gleichung  $v$  durch  $\frac{1}{d}$  ersetzt, so wird, wie früher (vgl. Journ. de Chim. physique 10. 636;

C. 1913. I. 875) gezeigt werden konnte,  $d_1 + d_2 + d_3 = \frac{1}{b}$ . Da beim absoluten Nullpunkt  $v = b$  ist, so wird  $d_1 + d_2 + d_3 = D_c$ , d. h. die Summe der drei D.D., die den drei Volumen der VAN DER WAALSSchen Gleichung entsprechen, ist konstant u. gleich der D. beim Nullpunkt. Diese D. beim absol. Nullpunkte kann nur den Wert  $3D_c$  oder  $4D_c$  haben, wenn  $D_c$  die kritische D. ist. Der dritte Dichtewert ist gleich der kritischen D. oder gleich dem doppelten Werte. Das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser, nach dem die halbe Summe der D.D. der Fl. u. des gesättigten Dampfes eine lineare Funktion der Temp. ist,  $\frac{1}{2}(d_1 + d_2) = A - BT$ , gilt streng für die von S. YOUNG untersuchte Gruppe von Stoffen und für schweflige Säure. Für diese Stoffe ist die D. beim absol. Nullpunkt gleich der vierfachen kritischen D. Für Gase, wie  $N_2O$ ,  $CO_2$ , gilt dagegen die Gleichung:  $\frac{1}{2}(d_1 + d_2) = A - B \cdot T^n$ , die für  $n = 1$  in das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser übergeht. Diese Gleichung läßt sich auflösen nach:

$$\frac{1}{2}(d_1 + d_2) = \frac{1}{2}D_c \left[ 3 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^n \right],$$

woraus sich für  $T = 0$   $d_1 = D_c = 3D_c$  ergibt. (Journ. de Chim. physique 11. 520—28. 25/7. [10/2.] Paris.) MEYER.

M. de Broglie, *Untersuchungen über die Beugung der Röntgenstrahlen durch Krystallmedien*. Vf. berichtet im Zusammenhang über seine Forschungen; siehe C. r. d. 156. 1011 u. 1153; C. 1913. I. 2082; S. 214 u. 408. — Die von LAUE vorgeschlagene Theorie (vgl. Le Radium 10. 47; C. 1913. I. 1387) der Beugung der X-Strahlen an den in den Knoten des Krystallgitters gelegenen Molekülen leistet nach Ansicht des Vfs. wichtige Dienste, wenn sie auch in quantitativer Hinsicht noch in manchen Punkten zu wünschen übrig läßt. (Le Radium 10. 186—95. Juni. BUGGE.

C. G. Bedreag, *Elektrisierung durch X-Strahlen*. (Vgl. Ann. JASSY 7. 53; C. 1911. II. 340.) Die von X-Strahlen hervorgerufene *Elektrisierung* ist eine komplexe Erscheinung, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. Vf. stellt graphisch die Änderung der Ladung u. der Ladungsgeschwindigkeit bei der Einw. eines zylindrischen X-Strahlenbündels auf eine Messingelektrode in ihrer Abhängigkeit vom Druck dar. Die bei großen Drucken negative Ladung wird bei geringerem Druck Null und bei hohem Vakuum positiv. Bei der Unters. der Elektrisierung durch X-Strahlen müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden (Natur des Elektrodenmaterials, Kontaktpotentialdifferenz zwischen Elektrode und Wandung, Ionisation des Gases, Sekundärstrahlen etc.), die alle den Effekt bedingen. Vf. untersucht im besonderen die Rolle, welche die Natur des Metalles spielt. Die bei konstanter Härte der X-Strahlen erhaltenen Diagramme ergeben, daß die Ladungen der Expositionsdauer proportional sind:  $dQ/dt = +K$ . Diese Konstante  $+K$ , die dem Querschnitt des Strahlenbündels proportional ist, nimmt mit dem Grade des Vakuums zu und ändert sich mit der Härte der X-Strahlen. Lenkt man das aus der Wandung der Röhre kommende Kathodenstrahlenbündel vollständig ab, so kann man einen Wert dieser Konstanten bestimmen, der das Metall der Elektrode charakterisiert. Für Silber ist z. B.  $K = C \frac{\partial V}{\partial t} = 0,21 \times 10^{-8}$  E. S. E. ( $C =$  Kapazität des empfangenden Systems,  $V =$  Elektrodenpotential bei einem Querschnitt des Bündels von 4 qcm, einem Vakuum von 0,00015 mm Hg u. einer Härte der X-Strahlen 4 [BENOIST]). (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 39—41. [7/7.\*]) BUGGE.

René Girard, *Untersuchung einer Methode zur Bestimmung der Zahl der Ionen, die von einem  $\alpha$ -Teilchen des Poloniums längs seiner Reichweite in Luft erzeugt werden*. Vf. wandte folgende, von Frau CURIE angegebene Methode an: Es wurde der Sättigungsstrom ( $J$ ) gemessen, der bei der Absorption der Strahlung eines „unendlich“ dünnen Nd. von Polonium auf Silber erhalten wird. Darauf wurde die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen bestimmt, die in einer gewissen Zeit in einem kleinen Winkel emittiert werden, und die Zahl  $N$  der von dem Präparat pro Sekunde emittierten  $\alpha$ -Teilchen unter der Voraussetzung berechnet, daß die Emission in allen Richtungen eine gleichförmige ist. Es ist dann  $X = \frac{J}{Ne}$ , wenn  $X$  die gesuchte Zahl der Ionen pro  $\alpha$ -Teilchen, und  $e$  die Ladung eines Ions ist. Als mittlerer Wert für  $X$  ergab sich die Zahl 116000 (Genauigkeit ca.  $\frac{1}{10}$ ), die von den von anderen Forschern erhaltenen Werten nicht unbedeutend abweicht. Die Ursachen dieser Differenz werden im Original eingehend erörtert. Im Laufe der Unters. wurde ferner die Konstante  $\lambda$  des Poloniums und seine Periode  $T$  ermittelt. Für letztere ergab sich der Wert 135,6 Tage. (Le Radium 10. 195—98. Juni. [1/6.] Lab. CURIE.) BUGGE.

G. K. Burgess, *Der gegenwärtige Stand der Temperaturskala*. (Journ. de Chim. physique 11. 529—42. — C. 1913. I. 1261.) MEYER.

Albert Parker, *Der Einfluß der Zunahme der Anfangstemperatur auf die Explosivität gasförmiger Gemische.* In einer Explosionspipette von 100 ccm wurden Gemische brennbarer Gase mit O oder Luft, bei 15–18° mit Wasserdampf gesättigt, durch einen Funken entzündet. Um ein Maß für die Explosivität zu haben, wurde diejenige Mischung gesucht, welche bei ca. 17° unvollständig, bei 100° vollständig verbrannte. In allen Fällen, nämlich bei H, CO, CH<sub>4</sub> und Leuchtgas, wurde das zu erwartende Resultat erhalten, daß bei höherer Temp. die Explosivität eine größere ist, und somit an der unteren Grenze der Gehalt der Mischung an brennbarem Gas kleiner sein kann. Erhöhung des Druckes oder der Temp. bewirkt immer eine Vermehrung der M. des verbrannten Gases. Bei H ist die untere Grenze des H-Gehaltes für Gemische mit O oder Luft dieselbe, bei CO, CH<sub>4</sub> und Leuchtgas für Gemische mit O höher als für Luftgemische. Die gefundenen Gemische hatten folgende Zus. in Volum-%: H 8,7; CO 14,5 (Luft), 15,7 (O); CH<sub>4</sub> 6,0 (Luft), 6,25 (O); Leuchtgas 8,55 (Luft), 9,4 (O). (Journ. Chem. Soc. London 103. 934–40. Mai. Manchester. Univ.) FRANZ.

### Anorganische Chemie.

Victor Henri und René Wurmser, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Wasserstoffsperoxyd.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1012; C. 1913. I. 2082.) Vff. untersuchten die Zers. von Wasserstoffsperoxyd in monochromatischem, durch spektrale Zerlegung erhaltenem, ultraviolettem Licht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erwies sich proportional der Konzentration; die Rk. ist monomolekular. Für jede Wellenlänge ist die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der einfallenden Energie. Sie ist ferner proportional der absorbierten Energie; der Proportionalitätsfaktor ist für Wellenlängen zwischen 2800 und 2060 derselbe. Die photochemische Suszeptibilität  $\sigma$  ändert sich proportional der Absorption. Das EINSTEINSche Gesetz der photochemischen Äquivalenz läßt sich auf die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht anwenden. Die Energie, die für die Zers. eines Grammoleküls H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absorbiert werden muß, ist annähernd gleich der Energie, die bei der Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Dunkeln entwickelt wird; die erstere beträgt 25800 Cal., die zweite 23000 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 126–28. [15/7.\*]) BUGGE.

A. L. W. E. van der Veen, *Zur Färbung des Schwefels.* Wird reingelber, brokrySTALLINISCHER Schwefel durch Erhitzen in fl. Zustand versetzt, so bekommt er bekanntlich eine bräunliche Farbe, die in der zweiten dünnflüssigen Phase ihre tiefste, grünlichschwarze Tönung erreicht. Wird diese Fl. nicht äußerst leise der Abkühlung übergeben, so erstarrt sie mit rötlicher, grünlicher oder sogar schwarzer Farbe. So hergestellte Prodd. haben ihre Farbe 2 Jahre unverändert behalten. Damit dürften die abweichenden Kolorite der Schwefelkrusten u. mancher Schwefelkristalle eine befriedigende Erklärung finden. (Ztschr. f. Kristallogr. 52. 511. 22/S.) HAAG.)

ETZOLD.

Henry Wilde, *Über einige neue Atomgewichtsbeziehungen und Umwandlungen von Neon und Helium.* Bei Benutzung der vom Vf. angenommenen At.-Geww. von Neon, Argon, Krypton und Xenon (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 770; C. 1902. I. 1087) erhält man in der siebenten Gruppe seines Systems sechs Triaden u. alle At.-Geww. als Multipla von 7. Die Stellung von He und Ne in der zweiten und siebenten Gruppe vermag das kürzlich beobachtete Auftreten dieser Elemente in Glasgefäßen zu erklären, da Ne das letzte Umwandlungsprod. des Si ist, He das der zweiten Gruppe, zu der die wichtigen Bestandteile des Glases, Ba, Ca, Pb,

gehören. Die Alkalimetalle der Gläser liefern H und Ne. (Chem. News 108. 52. 1/8.)

FRANZ.

**Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann, Über die Anlagerung von metallischem Silber und Kupfer an Arsenhalogenide.** Schüttelt man molekulares Ag mit geschm. Arsenbromid, so nimmt das Metall von diesem so viel auf, daß die Zus.  $Ag_3AsBr_3$  erreicht wird. Daß ein chemisches Individuum vorliegt, folgt aus den eigentümlichen Spaltungsrkk. Beim Erwärmen mit wss.  $NH_3$ , KOH etc. wird metallisches Ag zurückgebildet, während  $AsBr_3$  in Lsg. geht (Spaltung I). Eine direkte Bindung zwischen As und Br ist in dem Anlagerungsprod. noch vorhanden, denn durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid wird Triphenylarsin in einer Ausbeute von 70% d. Th. gebildet. — In ganz anderer Weise verläuft die Spaltung in Cyankaliumlsg. Hier ist das Bestreben des Ag, sich zu oxydieren und als Cyan-komplex in Lsg. zu gehen, so groß, daß bei der Spaltung die Bromatome größtenteils mit gelöst werden, und freies As zurückbleibt (Spaltung II). — Beim Erhitzen ist das Additionsprod. sehr beständig; erst bei dunkler Rotglut verflüchtigt sich im  $CO_2$ -Strom As. Wahrscheinlich kommt dem Prod. die nebenstehende Konstitution zu. Da das As als Zentralatom jedenfalls die maximale Koordinationszahl 6 besitzt, ist das Additionsprod. koordinativ gesättigt. Daß  $AsCl_3$ ,



wie  $AsBr_3$  noch starke Nebenvalenzen besitzen, geht aus ihrer Fähigkeit hervor, auch mit  $NH_3$  zu Additionsprod. zusammenzutreten, z. B. zu  $AsCl_3 \cdot 3NH_3$  und  $2AsCl_3 \cdot 7NH_3$ . — Aus  $AsCl_3$  u. Ag erhält man eine Verb. der Zus.  $7Ag \cdot 2AsCl_3$ , die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften der  $AsBr_3$ -Verb. gleicht. Spaltung I erfolgt mit W.,  $NH_3$ , KOH und Phenylmagnesiumbromid. Durch KCN-Lsg. wird rasch  $AgCl$  abgespalten, und man erhält Silberarsenid der Zus.  $AgAs_2$ , aus dem erst bei längerem Digerieren langsam weiter Metall herausgelöst wird. Augenscheinlich ist also im Arsenchlorid-Silber ein Atom des Metalles anders gebunden als die übrigen. Gleiche Zus. und analoges Verhalten zeigen die Verb. des Cu mit  $AsBr_3$  u.  $AsCl_3$ . Der weniger edle Charakter des Cu bewirkt, daß Spaltung I lediglich mit Phenylmagnesiumbromid möglich ist. Durch KOH,  $NH_3$ , HCl wird fast das gesamte Cu als Oxydul oder Cuprosalz abgespalten, während As reduziert wird; der gleiche Vorgang erfolgt beim Erhitzen. — Substanzen von denselben chemischen Eigenschaften lassen sich auch umgekehrt durch Einw. von As-Dampf auf Halogensilber und Cuprochlorid bei 500° darstellen. Die Abspaltung des As bei höheren Temp. ist demnach ein reversibler Vorgang.

Zur Darst. der Verb.  $Ag_3AsBr_3$  schüttelt man molekulares Ag und  $AsBr_3$  in der Wärme; amorphes, schwarzes, geruchloses Pulver; D.<sup>25</sup>, 5,55. Läßt sich im  $CO_2$ -Strom oder im Vakuum ziemlich hoch ohne Zers. erhitzen; bei dunkler Rotglut hinterbleibt  $AgBr$ . Erhitzt man an der Luft, so erfolgt rasche Zers. unter B. von  $As_2O_3$ . H. W. liefert metallisches Ag; die gleiche Spaltung bewirken  $NH_3$  und KOH schon in der Kälte. Nach 24stdg. Digerieren, zuletzt unter Erwärkung mit konz. KCN-Lsg., enthält die zurückbleibende  $AgAs$ -Verb. nur noch Spuren Halogen. — Mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. erfolgt lebhaftere Rk.; nach dem Zers. mit verd.  $H_2SO_4$  ließ sich Triphenylarsin isolieren. — Verb.  $7Ag \cdot 2AsCl_3$ ; D.<sup>25</sup>, 4,67. Die chemischen Eigenschaften sind denen des Silberarsenbromids analog; nur die Zers. mit W. beginnt bereits in der Kälte und beim Stehen an feuchter Luft. — Verb.  $7Cu \cdot 2AsBr_3$ , durch Erwärmen von Cu-Pulver und  $AsBr_3$  im Rohr; D.<sup>25</sup>, 4,79. — Analog gewinnt man die Verb.  $7Cu \cdot 2AsCl_3$ ; D.<sup>25</sup>, 3,90. Beim Erhitzen im  $CO_2$ -Strom verflüchtigt sich in beiden Prodd. das As zum großen Teil. Die  $AsBr_3$ -Verb. ist gegen h. W. recht beständig. Bei Ggw. von  $NH_3$  tritt Blaufärbung ein. KOH verwandelt den Körper schon in der Kälte, schneller beim Er-

hitzen in Kupferoxydul und As; metallisches Cu trat nur in geringen Mengen auf. Das Additionsprod. mit  $\text{AsCl}_3$  zeigt die gleichen Rkk., nur tritt bereits beim Erwärmen mit W. eine gelbe, aus Kupferoxydul bestehende Suspension auf; die gleiche Suspension erhielt man beim Kochen mit HCl u. Digerieren mit KCN-Lsg. Auch hier führt Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid zu Triphenylarsin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2218—25. 12/7. [30/6.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
JOST.

Otto Dimroth und Berthold Kerkovius, *Zur Kenntnis der Konstitution der Kohle*. Die einzige experimentelle Tatsache, die über die Konstitution des elementaren Kohlenstoffs in seinen drei allotropen Modifikationen bekannt ist, ist die Oxydation des Kohlenstoffs zu Mellithsäure. Die Vf. haben die bei der Oxydation von sorgfältig ausgeglühter Holzkohle mit rauchender Salpetersäure außer Mellithsäure entstehenden amorphen SS. untersucht. Die aus denselben hergestellten Bariumsalze geben bei der Destillation mit Baryt Benzol, Naphthalin u. Fluoren. Die Vf. schließen daraus, daß eine Carbonsäure vorlag, die sich vom Fluoren ableitet, und daß demnach das Molekül der Kohle nicht nur Benzolkerne, sondern auch Kohlenstoffünfringe enthält. (LIEBIGS Ann. 399. 120—23. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)  
POSNER.

D. T. Wilber, *Wasserfreies Natriumsulfat und Wasser*. Wird Natriumsulfat mit W. angefeuchtet, so tritt eine Wärmeentw. auf. Diese Wärmeentw. ist um so größer, je höher die Anfangstemp. war (DE COPPET, C. r. d. l'Acad. des sciences 79. 167). Die für diese Erscheinung bisher gegebenen Erklärungen treffen nicht zu. Auch die Erklärung, daß dies auf die bei steigender Temp. auch steigende Lösungswärme zurückzuführen ist, ist nicht richtig, wie ein Blick auf die Löslichkeitskurve lehrt. Nach dem Vf. ist der Grund darin zu suchen, daß bei höheren Temp. wie  $90^\circ$  das Gleichgewicht so viel rascher erreicht wird, daß die in einem bestimmten kurzen Zeitraum entwickelte Wärmemenge größer ist als bei  $40^\circ$ , obgleich die gesamte Wärmemenge, welche bis zum Gleichgewicht entwickelt wird, in letzterem Falle größer ist. (Journ. of Physical Chem. 17. 556—57. Juni. CORNELL Univ.)  
BLOCH.

Wilhelm Vaubel, *Das Verhalten von Ammonium- und Alkalinitrat und -nitrit, sowie der entsprechenden Salze einiger substituierter Ammoniumverbindungen gegen Reduktionsmittel*. Um in der qualitativen Analyse bei salpetersauren Lsgg. vor dem Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  das zeitraubende Abdampfen der  $\text{HNO}_3$  zu vermeiden, läßt Vf.  $\text{NH}_3$  zufügen u. dann erhitzen, wobei meist lebhaft Gasentw. erfolgt. Auch bei längerem Erhitzen bleiben indes erhebliche Mengen gebundener  $\text{HNO}_3$  zurück; jedoch entsteht dann beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  nach Ansäuern mit HCl keine Ausscheidung von S mehr. — Mit etwas  $\text{HNO}_3$  versetzte Ammoniumnitratlsg. scheidet beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  nach kurzer Zeit S aus; noch rascher erfolgt dies bei mit etwas verd.  $\text{HNO}_3$  versetzter Ammoniumchloridlsg. Gibt man dagegen zu einer Ammoniumnitratlsg. mäßig verd. HCl, so erfolgt keine Reduktion; erst bei Zusatz von konz. HCl, die aber für sich schon die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  beschleunigt, tritt diese ein.

Daraufhin wurde die Einw. weiterer Reduktionsmittel auf Ammoniumnitrat- u. -nitritlösungen studiert. Die meisten Metalle (Zn, Sn, Sb, As, Hg, Pb, Co, Ni, Mn, Mg) reagieren mit reiner Ammoniumnitratlsg. zunächst unter B. von Nitrit, dann von Ammoniak. Mg wirkt direkt unter Gasentw.; bei Verwendung von Hg bildet sich anscheinend ein Amid, bei Pb scheiden sich nach längerer Einw. weiße Krystalle von Bleinitrat aus; Cu reduziert anscheinend zu Nitrit, doch geht es mit blauer Farbe in Lsg. Eisen macht eine Ausnahme. Stellt man ein blankes Stück

Eisen in Ammoniumnitratlsg., so scheidet sich nach einigen Stunden an der Stelle des Metalles ein rotgelber, wohl aus Eisenhydroxyd bestehender und fest am Glas haftender Nd. aus; dann bildet sich auf dem Fe selbst u. schließlich auch an der Glaswand ein anscheinend aus Oxydul oder Oxyduloxyd bestehender Beschlag, während die Lsg. gelblich und schließlich ganz dunkel wird. Es lassen sich auch ganz farblose Lsgg. mit geringem Eisengehalt erhalten. In all diesen Lsgg. ist das Fe nicht mit den gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar u. liegt deshalb vermutlich als Molekularverb. vor, in den farblosen Lsgg. in der Ferroform, in den dunklen Lsgg. in der Ferro-Ferriform, in den goldgelben in der Ferriform. Beim Eindampfen zers. sich diese Verb. — Schließt man bei der Einw. von Ferrum reductum auf Ammoniumnitratlsg. die Luft durch Überschichten mit Xylol aus, so ist der verschwindende Nitratstickstoff quantitativ als  $\text{NH}_3$  isolierbar; unter Umständen gelingt es auch, vorübergehend geringe Mengen Nitrit nachzuweisen, so daß auch bei der Einw. von Fe die Nitritphase als tatsächlich eintretend, aber doch außerordentlich rasch verschwindend anzunehmen ist.

*Salpetersaures Anilin* und *p-Toluidin* zeigen gegen  $\text{H}_2\text{S}$  mit oder ohne Zusatz von  $\text{HCl}$  die gleiche Beständigkeit wie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; dagegen findet bei Einw. von Fe in gleicher Weise wie durch Zn Reduktion zu Nitrit und dementsprechend B. von Diazoaminoverb. statt; die Einw. geht in der Kälte langsam, in der Hitze rasch vor sich. — *Kalium-* u. *Natriumnitrat* reagieren in wss., mit  $\text{HCl}$  versetzter Lsg. nicht oder nur unwesentlich mit  $\text{H}_2\text{S}$ , während mit  $\text{HNO}_3$  versetzte Lsgg. von  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  Schwefel abschieden. Bei der Reduktion von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  mit Fe bildet sich leichter Nitrit als aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; es entsteht hauptsächlich Ferriverb., Lsg. von Fe tritt nur in geringem Maße ein.  $\text{CaNO}_3$  verhält sich wie die Alkalinitrate. — Ammonium-, Kalium- und Natriumnitrit wirken auf Fe in neutraler Lsg. in der Kälte u. die letzteren auch in der Hitze nicht oder nur sehr langsam ein; ebenso greifen alkal. Lsgg. von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ , sowie alkal. oder ammoniakal. Lsgg. von Ammoniumnitrat Fe mit metallischer Oberfläche in der Kälte nicht oder nur sehr langsam an. (Chem.-Ztg. 37. 637—38. 27/5. Darmstadt.)

HÖHN.

A. E. H. Tutton, *Das Mohrsche Salz und seine Alkalimetallisomorphen.* (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 433—60. — C. 1913. II. 485.)

ETZOLD.

Harry B. Weiser, *Indirekte Analyse eines Ferrioxydgels.* Zur Best. der Zus. einer festen Phase, die sich aus einer Fl. ausgeschieden hat, wurde von BANCROFT (Journ. de Chim. physique 9. 558; C. 1905. II. 1307) ein Verf. angegeben, bei dem die Zus. der Fl. vor und nach dem Ausscheiden der festen Phase analytisch festgestellt wurde. Dieselbe Methode läßt sich auch zur Best. der Zus. eines Gels anwenden. Wenn ein Bestandteil der ursprünglichen Lsg. nicht in das Gel eintritt, wie z. B. Chlor bei der Fällung von Ferrichlorid durch Natronlauge, so bezieht man die Zus. der Lsgg. auf diesen Bestandteil. Eine derartige Lsg. enthielt vor der Mischung z. B. 0,4152 Äquivalente Fe, 0,125 90 Cl, 0,313 67 OH, 0,317 31 Na und 54,3769  $\text{H}_2\text{O}$ , nach der Mischung und dem Absetzen des Eisenhydroxydgels aber 0,000 Äquivalente Fe, 0,126 99 Cl, 0,183 10 OH, 0,310 11 Na u. 54,6870  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus ergibt sich die Zus. des Gels zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,468 \text{NaOH} \cdot 12,08 \text{H}_2\text{O}$ .

Auf ähnliche Weise läßt sich auch die Zus. des Gels berechnen, wenn sämtliche Bestandteile der Ausgangslsg. sich im Gel wiederfinden, indem das Volumen der Eisenchloridlsg. und der Natronlauge vor der Mischung bestimmt wird, nach dem Mischen das Gel abzentrifugiert und das Volumen der Mutterlauge gemessen wird. Beide Fl. werden dann wie oben analysiert, woraus sich die Zus. des Gels ergibt. (Journ. de Chim. physique 17. 536—55. Juni. Cornell Univ.) MEYER.

K. Ihde, *Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von Mangan, Mangan-  
kupfer und Chrom*. Die vorliegende Unters. sollte feststellen, ob die genannten  
Stoffe ferromagnetisch sind, ferner inwieweit die Größe der *Magnetisierbarkeit* bei  
schwach magnetischen Pulvern von der Korngröße und der Massenkonzentration  
in der Volumeinheit abhängt. Zu diesem Zwecke wurden verschieden feine Pulver  
hergestellt und mit Gips vermengt untersucht. Aus den Ergebnissen ist hervor-  
zuheben, daß Mangan selbst schwach ferromagnetisch ist. Die Magnetisierbarkeit  
ist abhängig von der Korngröße und der Einlagerung in den nicht magnetischen  
Gips, doch ist dieser Einfluß nicht imstande, die erhöhte Magnetisierbarkeit des  
Mangankupfers zu erklären. Chrom verhält sich ganz ähnlich wie Mangan. (Ann.  
der Physik [4] 41. 829—53. 17/7. [11/5.] Marburg.) SACKUR.

I. Bellucci und B. Corelli, *Verbindungen des einwertigen Nickels. II. Mit-  
teilung*. (I. Mitt. vgl. S. 486.) Zur Best. des Oxydationsgrades der roten Nickelocyanid-  
lsgg. haben Vf. die MOORESche Methode, volumetrische Best. des absorbierten  
Sauerstoffs, nachgeprüft und gefunden, daß das Verf. eine erhebliche  
Fehlerquelle in sich birgt, da stets zuviel O absorbiert wird unter gleichzeitiger  
B. von je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen  $H_2O_2$ . (Für die  
analogen Co-Verbb. vgl. MANCHOT, HERZOG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1742;  
C. 1900. II. 165.) I. Dagegen haben Vf. gefunden, daß die roten Ni-Lsgg. analog  
wie die Kaliumkobaltocyanidlsgg. (vgl. MANCHOT, HERZOG, Ztschr. f. anorg. Ch. 27.  
397; C. 1901. II. 330) Wasserstoff entwickeln, u. zwar die für den Übergang von  
 $NiX$  in  $NiX_2$  geforderte Menge. Die Bestst. wurden in einem App. ausgeführt, wie  
er ähnlich von SCHULTZE-TIEMANN für die volumetrische Best. von salptryger S.  
vorgeschlagen wurde. Läßt man die rote Lsg. in eine größere Menge sd. W. ein-  
tropfen, so ist nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen die Rk. beendet. II. Auch durch direkte  
Oxydation mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jod erhält man dieselben Resultate. Die J-Lsg. oxydiert  
augenblicklich die rote Ni-Lsg., wird aber durch die Ggw. von Nickelocyanid, sowie  
Kaliumcyanid nicht beeinflusst. III. Die Best. läßt sich auch durch Oxydation mit ti-  
trierter  $H_2O_2$ -Lsg. u. Rücktitration des Überschusses mit Jod bewerkstelligen. Die  
Oxydation durch  $H_2O_2$  erfolgt nicht so rasch wie mit Jod (Methode II), ist aber,  
wenn man für Rühren sorgt, ebenfalls quantitativ. — Die übereinstimmenden Re-  
sultate aller drei Methoden machen es gewiß, daß in den durch Reduktion der  
gelben Nickelocyanidlsgg. erhaltenen roten Lsgg. ein *Salz des einwertigen Ni* ent-  
halten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 703—8. 18/5. Rom. Chem.  
Inst. der Univ.) CZENSNY.

Alexander Fleck, *Die chemische Natur einiger radioaktiver Zerfallsprodukte*.  
2. Teil. (Vgl. 1. Teil: S. 417.) Vf. zeigt, daß Radium A und Polonium chemisch  
identisch und daher nicht voneinander trennbar sind. Radium A ist verschieden  
von Thallium und Thorium D, wie durch Fällungsverss. mit Platinchlorid nach-  
gewiesen wurde. Thorium D u. Thallium ähneln sich dagegen sehr; beide werden  
z. B. quantitativ durch Platinchlorid gefällt. Thorium D u. Blei zeigen verschiede-  
nes chemisches Verhalten (z. B. bei der Fällung von Pb als Sulfat). Aktinium B  
ist nicht nur nahe verwandt mit Blei, sondern von diesem überhaupt nicht zu  
trennen. Desgleichen sind Aktinium D u. Thallium chemisch untrennbar; beide  
werden z. B. durch Schwefelammon u. Kaliumjodid gefällt, während sie weder als  
Hydroxyd, noch als Sulfid aus saurer Lsg. gefällt werden. (Journ. Chem. Soc.  
London 103. 1052—61. Juni. Glasgow. Univ. Phys. Chem. Department.) BUGGE.

Frau P. Curie und Kamerlingh Onnes, *Über die Strahlung des Radiums bei  
der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs*. Vf. untersuchten, ob die Unabhängigkeit

der Strahlung des *Radiums* von der *Temp.* auch bei sehr tiefen *Temp.* Geltung hat. Sie maßen zu diesem Zweck den von der durchdringenden Strahlung eines Radiumpräparates erzeugten Ionisationsstrom 1. bei gewöhnlicher *Temp.*, 2. bei der *Temp.* des fl. Wasserstoffs (20,3° absol.). Durch Anwendung einer Kompensationsmethode, bei der nicht der ganze Strom gemessen, sondern durch einen anderen Strom entgegengesetzten Sinnes kompensiert wurde, den die durchdringende Strahlung eines zweiten bei konstanter *Temp.* gehaltenen Radiumpräparates in einer zweiten Ionisationskammer erzeugte, konnte die Genauigkeit der Messungen sehr erhöht werden. Es ergab sich, daß eine Änderung der  $\gamma$ -Strahlung durch ca.  $1\frac{1}{3}$ -stgdg. Abkühlung des Radiums auf 20,3° absol., wenn sie überhaupt existiert, den Betrag von  $\frac{1}{1000}$  (wahrscheinlich sogar  $\frac{1}{6000}$ ) nicht erreicht. Bei analogen Versuchen mit *Polonium*, das auf die *Temp.* der fl. Luft gebracht wurde, konnten zwar etwas größere Änderungen des Stromes beobachtet werden; verschiedene Anzeichen deuteten aber darauf hin, daß diese Veränderungen ihre Ursache in der Kondensation von Spuren gasförmiger Substanzen aus dem App. auf dem *Polonium* hatten. (Le Radium 10. 181—86. Juni. [8/6.] Leyden u. Paris.) BÜGGE.

A. L. W. E. van der Veen, *Das Wachstum des Silbers*. An einem wahrscheinlich von Kongsberg stammenden Stück, an dem als Krystallfläche nur das Oktaeder auftritt, ließen sich verschiedene Wachstumsformen, hervorgerufen durch Verzwillingung nach dem Oktaeder, feststellen. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 511. 22/7. Haag.) ETZOLD.

F. T. Eddingfield, *Veränderung und Anreicherung in calcit-, quarz- und manganhaltigen Golderzen der Philippinen*. Es wird gezeigt, daß bei den Golderzen dieser Art eine auf chemischem Wege vor sich gehende Anreicherung augenscheinlich nicht stattfindet, wohl aber eine solche, die auf der Löslichkeit des Calcits in W., insbesondere in CO<sub>2</sub>-haltigem W. beruht. Gleichzeitig werden die im Quarz und im Calcit enthaltenen Pyrite oxydiert und das schwerer l. Mangan mit dem Golde aus den oberen Teilen der goldführenden Adern fortgespült und in deren unteren Teilen in den daselbst durch das Weglösen des Calcits entstandenen feinen, netzartig verzweigten Kanälen abgelagert. Auf diese Weise kann eine Anreicherung des Erzes an Au von 30 auf 75% stattfinden. (The Philippine Journ. of Science A. 8. 125—34. April. Manila, P. I. Section A. Division of Mines, Bureau of Sciences.) RÜHLE.

F. T. Eddingfield, *Gogo von Entada scandens Bentham und seine Wirkung auf Gold und Goldlösungen*. Gogo bezeichnet den Saft aus der Rinde von *Entada scandens Bentham*; dieser Saft ist von neutraler Rk. und enthält als Hauptbestandteil *Saponin* (vgl. BACON und BACON und MARSHALL, The Philippine Journ. of Science 1. 1007 u. 1037; C. 1907. I. 1274). Der Saft wird von den Eingeborenen der Philippinen beim Auswaschen goldführenden Sandes benutzt, da er die Abscheidung des Goldes aus dem W. beschleunigen soll. Der Saft, den Vf. benutzte, wurde gewonnen, indem die Rinde, die einen Handelsartikel auf den Philippinen bildet, während 5—10 Minuten in destilliertem W. aufgeweicht und dann ausgepreßt wurde. Die Färbung solchen Saftes ist braunrot, sie geht allmählich in tiefes Rotbraun über. Beim Stehen an der Luft entwickeln sich im Saft zur Proteusgruppe gehörige Bacillen und Schimmelpilze (*Penicillium*), die nach BACON (l. c.) eine Zers. des Saftes unter B. von *Sapogenin* und CO<sub>2</sub> herbeiführen. Indes auch sterilisierter Gogo unterliegt gewissen Veränderungen und gibt dann ähnliche Rkk. wie bacillenhaltiger.

Beim Vermischen und Erwärmen von 1 ccm wss. AuCl<sub>3</sub>-Lsg. (1:100) mit

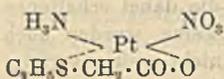
1 ccm konz. Lsg. von Oxalsäure und einem schwachen Überschuße an frischem Gogo entstand eine tief purpurfarbene Lsg., die beim Stehen praktisch unverändert blieb; bei Abwesenheit von Oxalsäure entstand ein brauner Nd. Purpurfarbene Lsgg. wurden auch erhalten, wenn der Gogo oder die  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. zuerst mit  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gekocht wurden. Rote Lsgg. wurden erhalten, wenn mehrere Tage alter Gogo (2—6 ccm) mit 1 ccm  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. gekocht wurde; die dabei erhaltenen Lsgg. hielten sich praktisch unverändert. Während dieser Verss. wurden noch einige andere Färbungen und auch Ausfällungen, die aber nicht weiter verfolgt wurden, beobachtet; sie sind wahrscheinlich auf die verschiedenen anderen im Gogo enthaltenen organischen Verbb. zurückzuführen. Bei Verss. mit reinem Saponin in Lsg. und in Substanz konnten je nach den Versuchsbedingungen Färbungen von Tiefblau bis Purpur erhalten werden; diese Suspensionen setzten sich innerhalb 24—72 Stdn. ab, und es zeigte sich durch Betrachtung u. Mk., daß den roten Hydrosolen die feinsten, den blauen größere Goldteilchen entsprechen. Bei Ggw. von S. entstand keine dieser Rkk.; in solchem Falle war es zuvor nötig, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu neutralisieren. Die bei Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehenden Färbungen waren beim Stehen beständig. Anwendung von Hitze scheint zur B. der Rk. gleichfalls in allen Fällen nötig zu sein. — Das wichtigste Ergebnis dieser Verss. besteht nach dem Vf. darin, daß kolloidale Au-Lsgg. entgegen der Annahme ZSIGMONDYS gebildet werden können durch ein Kolloid (Saponin) in Ggw. eines Elektrolyten (Oxalsäure). Kolloidales Au wird danach erhalten durch Erhitzen von Gemischen von  $\text{AuCl}_3$ , frischem Gogo und Oxalsäure;  $\text{AuCl}_3$  und altem Gogo;  $\text{AuCl}_3$ , Gogo und  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{AuCl}_3$ , Gogo und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{AuCl}_3$ , Saponin in Lsg. oder als Pulver und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Dem vorstehenden kolloidalen Au ähnliche Färbungen geben auch durch Erhitzen von  $\text{AuCl}_3$  und Saponin allein erhaltene Suspensionen; sie scheiden sich aber schnell aus. (The Philippine Journ. of Science A. 8. 135—39. April. Manila, P. I. Section A. Division of Mines, Bureau of Sciences.) RÜHLE.

Ludwig Bamberg, *Über die Einwirkung von komplexbildenden Säuren oder ihren Salzen auf Platooniamverbindungen. II. Reaktionen mit Äthylthioglykolsäure.* (I. vgl. S. 343.) Bei der Einw. von Äthylthioglykolsäure (2 Mol.) in wss. Lsg. auf die Salze der Base von Peyrone, die *cis*-Form des Dichloro-, Dinitrato- oder Sulfatodiamminplatins (1 Mol.), wird die  $\alpha$ -Form des Platoäthylthioglykolats neben Ammoniumsalz gebildet. (Als  $\alpha$ -Form wird die leichter l., bei 189—190° schmelzende, aus W. als Sesquihydrat krystallisierende, schwach grünlich gefärbte Form bezeichnet, als  $\beta$ -Form [früher Photoform], das weniger l., bei 204—205° schmelzende wasserfreie kanariengelbe Isomere.) Die Rk. verläuft nach der Bruttogleichung:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2 + 2\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{Pt}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_4\text{X}$ . Da dem Reste  $\cdot\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  in diesem Falle eine zweifache Funktion zukommt, indem er teils als Anion, teils als „Neutralteil“ eines Komplexes wirkt, so bieten sich verschiedene — im Original besprochene — Möglichkeiten für die Auffassung des Mechanismus dieser Rk. dar. Dem tatsächlichen Verlauf der Rk. dürfte die Auffassung entsprechen, daß das Radikal X zuerst gegen  $\cdot\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ausgetauscht und später das Ammoniak verdrängt wird, indem die Nebenvalenzen des Platins vom Schwefel in Anspruch genommen werden. — Neben dem  $\alpha$ -Platoäthylthioglykolat wird bei *cis*-Dichlorodiamminplatin eine kleine Menge *Monochlorbis*-(äthylthioglykolato)-platosäure,  $(\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{PtCl}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ , gebildet; diese entsteht durch Lösen von 1 Mol.  $\alpha$ -Platoäthylthioglykolat in 1 Mol. h., verd. HCl, ist swl. in k. W. und schm. unscharf bei 169—171°.

Als Zwischenprod. der Einw. von Äthylthioglykolsäure auf *cis*-Dinitratodiamminplatin kann das *Nitrato*-(äthylthioglykolato)-diamminplatin,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)$

( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ), isoliert werden; Prismen; F. 188—189° unter Zers.; sll. in k. W. Bei der Dest. mit verd. NaOH gibt diese Verb. nur die Hälfte ihres Ammoniakgehaltes ab. Wenn man aber zur Lsg. der Verb. zuerst Äthylthioglykolsäure gibt und dann nach einiger Zeit mit NaOH destilliert, so wird sämtliches Ammoniak abgespalten. Beim Kochen mit konz. Essigsäure gibt das Nitrato- (äthylthioglykolato)-



diamminplatin 1 Mol. Ammoniak ab, u. es entsteht *Nitrato- (äthylthioglykolato)-monamminplatin* (wahrscheinliche Formel nebenstehend), welche Substanz gleichsam als zur Hälfte inneres Komplexsalz, zur Hälfte komplexe Ammoniakverb.

aufzufassen ist; sie bildet platte, rosettenförmig gruppierte Prismen und schm. bei 193—194° unter Zers.

Die Rk. zwischen Äthylthioglykolsäure und *cis*-Dinitritodiamminplatin gestaltet sich anders als die oben erwähnten Umsetzungen, wohl infolge der größeren Affinität des Platins zu  $\text{NO}_2$  als zu  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_4$ ; es findet eine unvollständige Verdrängung von salpetriger S. unter Auftreten eines Geruches nach nitrosen Gasen statt. Nimmt man statt der freien Äthylthioglykolsäure deren Natriumsalz, so tritt die umkehrbare Rk. ein:



Das Gleichgewicht liegt sehr zugunsten der linken Seite. Wird das Gemisch aber im offenen Gefäß anhaltend gekocht, so wird das Platoammoniaknitrit größtenteils in *Natriumdinitrito-bis-(äthylthioglykolato)-platoat*,  $(\text{Na}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , übergeführt. Dieses Salz ist identisch mit der durch Addition von Natriumnitrit (2 Mol.) an  $\alpha$ -Platoäthylthioglykolat (1 Mol.) erhaltenen Verb. Umgekehrt wird aus einer mit Ammoniak (2,2 Mol.) versetzten Lsg. dieses Na-Salzes (1 Mol.) *cis*-Dinitritodiamminplatin in 60%ig. Ausbeute erhalten.

Während somit das Ammoniak aus den Platoammoniakverb. der *cis*-Reihe bei der Einw. von Äthylthioglykolsäure mehr oder weniger leicht abgespalten wird, ist es in keinem Falle gelungen, eine *trans*-Platoammoniakverbindung in Platoäthylthioglykolat zu verwandeln. Das *trans*-Dichlorodiamminplatin liefert eine farblose, komplizierte Verb.  $2[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)] = 3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2, 2\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (Tafeln mit rhombischem Umriß; sintert bei etwa 155°, wird gelb und schm. bei etwa 185°). Bei der Dest. mit verd. NaOH entwickelt diese Substanz nur sehr langsam Ammoniak. Beim Kochen mit Eg. zerfällt sie in *trans*-Dichlorodiamminplatin, *trans*-Bis-(äthylthioglykolato)-diamminplatin,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , und Äthylthioglykolsäure. — Mit *trans*-Dinitratodiamminplatin verbindet sich Äthylthioglykolsäure zu einem *Additionsprod.*  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ; farblose, rosettenförmig gruppierte, prismatische Krystalle; zers. sich bei 115—116° unter Gasentw. Die ll. Verb. entwickelt bei der Dest. mit verd. NaOH nur sehr langsam Ammoniak und dürfte als das Nitrat eines durch Koordination von 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Äthylthioglykolsäure an 1 Atom Platin entstandenen komplexen Kations aufzufassen sein. — Äthylthioglykolsäure und *trans*-Sulfatodiamminplatin geben die ll. *Additionsverb.*  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4, 2\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , farblose Tafeln oder Prismen. Die Äthylthioglykolsäure ist ziemlich lose gebunden; schon beim Erhitzen auf 140—150° wird sie zum Teil abgegeben, und wenn eine Lsg. der Verb. mit Kaliumplatinchlorür versetzt wird, so bildet sich durch den Austritt von Äthylthioglykolsäure aus dem Komplex Platoäthylthioglykolat, welches sich mit HCl zur Monochlor-bis-(äthylthioglykolato)-platosäure (vgl. oben) verbindet, während gleichzeitig *trans*-Dichlorodiamminplatin entsteht. Versetzt man eine Lsg. der Verb.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4\cdot 2\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit der berechneten Menge Barytwasser, so wird das Sulfation sogleich vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom  $\text{BaSO}_4$

liefert farblose, mkr. Nadelchen des trans-Bis-(äthylthioglykolato)-diamminplatins. Diese Verb. (vgl. auch oben) wird auch aus dem entsprechenden Jodid beim Kochen mit Silberäthylthioglykolat in schlechter Ausbeute erhalten; sie bildet mkr. Nadeln (aus W.), welche bei 202–203° unter Zers. schm. — Bei anhaltendem Kochen von trans-Dinitritdiamminplatin (1 Mol.) mit einer Lsg. von Natriumäthylthioglykolat (2 Mol.) wird das Ammoniak träge ausgetrieben, und es entsteht dasselbe Natriumdinitritbis-(äthylthioglykolato)-platoat als aus der cis-Verb. Es ist bisher nicht gelungen, isomere Formen der Salze der Dinitritbis-(äthylthioglykolato)-platosäure darzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2353–62. 26/7. [7/7.] Chem. Inst. Univ. Lund.)  
BLÖCH.

A. P. Schleicher, *Studien am ternären System Kupfer-Cadmium-Antimon*. Vf. teilt einige Daten mikrophischer u. thermischer Art aus dem System Cu-Cd-Sb mit. Die Schnitte  $SbCu_2$ -SbCd,  $Cd_3Cu_2$ - $Cd_3Sb_2$  und  $Cu_2Cd$ - $Cu_2Sb$  sind quasibinär; in diesen krystallisieren nur die Verb., die den Endpunkten der Serien entsprechen. Wahrscheinlich bildet  $SbCu_2$  auch mit  $Cu_2Cd_3$  u.  $Sb_2Cd_3$  solche quasibinäre Schnitte. Weiter wurde das ternäre Teilsystem  $SbCu_2$ -SbCd-Sb bezüglich der Krystallisationsvorgänge näher untersucht; ternärer eutektischer Punkt 400° bei 18,5 At.-% Cu, 47,5 At.-% Sb u. 34 At.-% Cd. Die interessanten metastabilen Erscheinungen im System Sb-Cd, infolge deren die Krystallart SbCd bei der Krystallisation zunächst ausbleibt, so daß bei tieferen Temp. zunächst  $Sb_2Cd_3$  krystallisiert, u. dann erst spontan unter Wärmeentw. SbCd entsteht, setzen sich in derselben Weise auch im ternären System unter B. eines metastabilen Systemes  $SbCu_2$ -Sb-Sb $_2$ Cd $_3$  fort. (Intern. Ztschr. f. Metallographie 3. 102–26. 3/7. Sep. v. Vf.)  
GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

W. Müller, *Organische Arbeitsmethoden*. Bericht über den Stand von April 1912 bis Juni 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 27–42. 1/8.)  
BLOCH.

W. Herz und W. Rathmann, *Die innere Reibung chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Mischungen*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Chem.-Ztg. 1912. 1417; C. 1913. I. 229) wurden die inneren Reibungen von Cis-Dichloräthylen, Trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Pentachloräthan und mit Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temp. untersucht. Bemerkenswert ist, daß für einige dieser Mischungen trotz ihrer großen chemischen Ähnlichkeit die Mischungsregel absolut nicht gilt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 589–90. 1/8. [13/6.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)  
SACKUR.

A. L. Hyde, *Siedepunkte von Nitroglycerinlösungen*. Die Siedepunktserhöhungen der Lsgg. von Nitroglycerin in Äther weisen darauf hin, daß in konz. Lsgg. eine Assoziation der Nitroglycerinmoleküle stattfindet, und daß diese mit zunehmender Konz. wächst. — Im Gegensatz dazu scheint in Aceton eine Dissoziation der Nitroglycerinmoleküle zu erfolgen. — In Methylalkohol findet eine mit der Konz. wachsende Assoziation der Nitroglycerinmoleküle statt, aber nicht in dem Maß wie in Ä. — In Chloroform greift die bedeutendste Assoziation der Nitroglycerinmoleküle platz, u. zwar beträgt sie für die höchste Konzentration über das Doppelte des theoretischen Mol.-Gew. — Essigester ist das einzige der untersuchten Lösungsmittel, bei dem die Siedepunktserhöhung, die in diesem Falle auch dem wirklichen Mol.-Gew. entspricht, auch bei höheren Konzentrationen diesen annähernd

proportional ist. Durch Best. der Siedepunkterhöhung der Lsg. in Essigester läßt sich so z. B. in Mischungen von Nitroglycerin und Tetranitrodiglycerin der Nitroglyceringehalt ziemlich genau berechnen. — Die Erhöhung des Kp. mit wachsender Konz. folgt bei den Lsgg. von Nitroglycerin in Ä., Chlf. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  einem Gesetz, das mit großer Annäherung durch die Formel:  $a = c \cdot h^n$  wiedergegeben wird;  $a$  ist die Siedepunkterhöhung,  $h$  der Nitroglyceringehalt der Lsg.,  $c$  und  $n$  sind Konstanten. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 206—9. 1/6. Pittsburgh. Bureau of Mines. VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chemie. New-York u. Washington 1912.)

HÖHN.

Wilhelm Gluud, *Allylaminderivate*. Für die Zwecke von Pyrrolsynthesen nach KÖNIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2344) wurden die folgenden Derivate des Allylamins dargestellt. *Allylformamid*,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CHO}$ , aus 102 g Allylthiocarbimid u. 53 g wasserfreier Ameisensäure bei  $1\frac{1}{2}$  stdg. Erhitzen unter Rückfluß, unangenehm riechendes Öl, Kp. 215—216°, ll. in W., A., Ä.; beim Destillieren über  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$  entsteht ein in W. unl. Öl, Kp. 120—140°, das die Pyrrolrk. gibt, in geringer Menge; bei mehrstdg. Erhitzen im Rohr auf ca. 260° entsteht CO und eine kleine Menge eines hoch sd. Pyrrolderivats. — *Allylacetamid* verhält sich ähnlich. — *Diallyloxamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot)_2$ , aus 3,8 g Allylamin und 3,5 g Oxalsäurediäthylester in je 25 ccm Ä. bei 0°, Krystalle aus Aceton, zl. in h. A., Chlf., Bzl., wl. in h. W., Ä. — *Allyloxamidsäureäthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , aus 100 g Oxalsäurediäthylester in 100 ccm Ä. und 37 g Allylamin in 60 ccm Ä. bei 0° in 1 Stde., gelbliches Öl, Kp. 252°, ll. in organischen Fll. und viel heißem W., schwerer als W. — *Allyloxamidsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{C}_8\text{H}_8\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus 2,3 g Äthylester beim Schütteln mit 15 ccm n. NaOH, quadratische Tafeln aus Chlf., F. 97—98°, sl. in W., A., Aceton, ll. in Ä., h. Chlf., Bzl., wl. in h. PAe.  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2$ , Prismen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  aus W., l. in ca. 20 Raumteilen sd. W.; beim Erhitzen entsteht ein gelbes Öl, das die Pyrrolrk. gibt und mit SS. verharzt. Aus dem K-Salz erhält man oberhalb 230° flüchtige Zersetzungsprod., die Pyrrolderivate enthalten. — Beim Erhitzen von Allylthiocarbimid mit krystallisierter oder wasserfreier Oxalsäure entsteht hauptsächlich saures *Allylaminooxalat*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$ , Prismen aus A., F. 135—136°, ll. in h. W., A., unl. in den meisten organischen. Fll. — Nach 36stdg. Kochen von 70 g Oxalsäure u. 50 g Allylthiocarbimid mit 100 ccm W. erhält man bei Zusatz von A. zur eingedampften Lsg. *Allylaminooxalat*,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$ , Prismen aus A., F. 181°, sl. in W., unl. in organischen Fll.; aus der Mutterlauge isoliert man *allyloxamidsaures Allylamin*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ , Tafeln aus Aceton, F. 111—112°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 940—46. Mai. DAVY-FARADAY-Lab.)

FRANZ.

G. Galeotti, *Über die Kondensierung der Aminosäuren mittels des Formaldehyds*. Beim 8—10stünd. Erhitzen der Amidosäuren *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Tyrosin*, *Phenylalanin*, mit *Formaldehyd* wurden gelbe bis gelbrote Lsgg. erhalten, die nach dem Verjagen des Aldehyds nicht krystallisierbare, amorphe, hygroskopische MM. bilden. Die so erhaltenen Substanzen stimmen in ihren Eigenschaften nahe überein. Ihre wss. Lsgg. reagieren sauer. In Alkalien lösen sie sich, mit SS. fallen nur die Verbb. des Tyrosins u. Phenylalanins wieder aus. Die Verbb. des Glykokolls, Alanins, Asparaginsäure und des Tyrosins sind unl. in A. und Aceton, die Leucin- u. Phenylaminoverbb. l. Alle sind unl. in Ä. Mit Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Pikrinsäure geben die wss. Lsgg. voluminöse Ndd., durch die Salze der Schwermetalle werden sie gefällt; die mit  $\text{AuCl}_3$  gebildeten Ndd. sind l. in A. Alle fallen bei Sättigung der wss. Lsg. mit Ammoniumsulfat aus. Die Diazoreaktion geben sie mit gelbroter oder kirschroter Farbe.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wird



amino- $\alpha$ -allylcarbamidopropionsäure beim Erhitzen mit 25%ig. HCl, Prismen aus wss. A., F. 217° (Zers.), sl. in W., wl. in A., unl. in Ä.; die Diallyltetrahydroharnsäure konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 998 bis 1004. Juni. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Leopold Radlberger und Wilhelm Siegmund, *Der Einfluß von Glucose und Lävulose auf Natriumhydrosulfit*. Es sollten in Hinsicht auf den Aldehydcharakter der Glucose, bezw. den Ketoncharakter der Lävulose, Verbb. hergestellt werden, welche den Verbb. des Formaldehyds mit Natriumbisulfit, mit Natriumhydrosulfit und mit Natriumsulfoxylat analog zusammengesetzt sind. Die Verss. wurden nach zwei Richtungen hin ausgeführt. Die eine Versuchsreihe bezweckte die synthetische Herst. solcher Verbb., die zweite die indirekte Beweisführung der Existenz solcher Verbb. auf dem Wege maßanalytischer Best. (vgl. STEWART, Journ. Chem. Soc. London 87. 185; C. 1905. I. 1083). — Die Verss. einer synthetischen Herst. solcher Verbb. führten zu keinem Resultat. Das Reduktionsvermögen einer alkal. Hydrosulfitlsg. wird sowohl durch Zusatz von Glucose wie auch von Lävulose stark beeinträchtigt. Vermutlich wird in alkal. Lsg. eine Verb.  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  gebildet. Bei der Titration in saurer Lsg. nach KNECHT ist der Verlust größer als bei der bloß alkal. Hydrosulfitlsg. In saurer Lsg. kann die B. einer Additionsverb. wegen des leichten Zerfalls von Hydrosulfitverb. in saurer Lsg. in den Resultaten nicht zum Ausdruck kommen. Da also das Plus an Verlust nicht auf Rechnung einer Additionsverb. zu setzen ist, so kann es nur durch die Annahme einer Zers. des Hydrosulfits durch Glucose, bezw. Lävulose erklärt werden, was einer Reduktion dieser beiden Verbb. gleich käme. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 526—38. Lab. d. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie u. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

B. Stollé und K. Krauch, *Über die Darstellung von Melamin und Ammelin aus Dicyandiamid, sowie über Triaminomelamin und Diaminoammelin*. Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit konz.  $\text{NH}_3$  im Rohr auf 120° erhält man Melamin u. Ammelin neben Harnstoff und Guanidin. Die beiden ersteren Verbb., welche sich im Rohr kristallinisch ausscheiden, trennt man durch Behandeln mit sd. W., wobei das Ammelin ungel. bleibt. — *Cyanursäurehydrazid, Triaminomelamin,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3$*  (vgl. FINGER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 103; C. 1907. I. 1030; E. v. MEYER, NAEBE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 521; C. 1911. I. 315). Beim Erhitzen von Melamin mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150°. Nadeln aus h. W., F. 287°; l. in h. W.; unl. in k. W., A., Ä.; l. in verd. SS. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. — *Diaminoammelin,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_7$* . Beim Erhitzen von Ammelin mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 130°. Prismen aus W., schm. nicht bis 340°. — *Dibenzalverb.,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_7$* . Aus dem Diaminoammelin in W. mittels Benzaldehyd. Krystalle aus h. A., F. 315°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2337—39. 26/7. [1/7.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

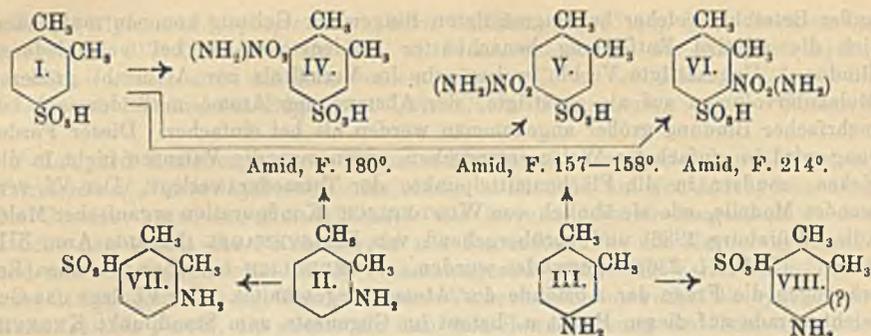
J. Lindner, *Die Konstitution des Benzols. Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen*. Die Abhandlung des Vf. verfolgt den Zweck, die Eigenschaften aromatischer Ringe und Ringsysteme auf stereochemischer Grundlage zu erklären und den Nachweis zu erbringen, daß eine geringe Umformung der stereochemischen Grundanschauungen genügt, um das Verhalten des Kohlenstoffatoms in aromatischen Verbb. mit seinem Verhalten in Fettkörpern in Einklang zu bringen. — Das Cyclooctatetraen war für den Vf. die Veranlassung, die Benzolfrage auf das Gebiet der Stereochemie zu verweisen. Die gebräuchlichen Grundannahmen der Stereochemie vermögen für das Verhalten des Benzols und der übrigen aromatischen Ringe keine Erklärung zu geben; sie lassen jedoch einen Umstand

außer Betracht, welcher bei ungesättigten Ringen zur Geltung kommen muß, nämlich die relative Entfernung benachbarter Kohlenstoffatome bei verschiedener Bindung. Ungesättigte Verbb. weisen ein im Verhältnis zur Atomzahl größeres Molekularvolumen auf als gesättigte, der Abstand der Atome muß demnach bei mehrfacher Bindung größer angenommen werden als bei einfacher. Dieser Forderung wird in einfachster Weise entsprochen, wenn man die Valenzen nicht in die Ecken, sondern in die Flächenmittelpunkte der Tetraeder verlegt. Der Vf. verwendet Modelle, wie sie ähnlich von WUNDERLICH (Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886) und vorübergehend von KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 311. 194; C. 1900. II. 236) angewendet wurden. WUNDERLICH hat aber in seinen Erwägungen die Frage der Abstände der Atome ausgeschaltet. Der Vf. legt das Gewicht gerade auf diesen Punkt u. betont im Gegensatz zum Standpunkt KNOEVENAGELS ausdrücklich, daß er in den Tetraedermodellen nicht eine Nachbildung der Kohlenstoffatome erblickt. Die Grundannahme, von welcher er ausgeht, faßt er in folgender Weise zusammen: Die Kohlenstoffatome haben das Bestreben, sich im Raume so anzuordnen, daß hypothetische, den Atomen (bezw. Atommittelpunkten) umschriebene Tetraeder von konstanter Größe und Orientierung sich bei einfacher Bindung mit Flächen, bei zweifacher mit Kanten, bei dreifacher mit Ecken berühren, wobei die Verbindungslinie der Tetraedermittelpunkte durch die Mittelpunkte der Flächen, bezw. der Kanten oder durch die Ecken geht. Darin ist das Prinzip der Theorien von VAN'T HOFF u. von BÄYER (Spannungstheorie) unverändert zum Ausdrucke gebracht. Als neues Moment tritt hinzu, daß die Atome in der Lage der einfachen Bindung den geringsten, in der Lage der dreifachen den größten Abstand haben. — Der Vf. regt zur Diskussion der Benzolfrage im angegebenen Sinne an.

Die beschriebene Anordnung der Atome bezeichnet der Vf. kurz als die „tetraedrische“. Die hypothetischen Tetraeder müssen nicht unbedingt wirklich vorhanden sein; die verwendeten Modelle dienen nur dem Zwecke, zu untersuchen, wie weit sich die tetraedrische Anordnung in geschlossenen Ketten durchführen läßt. Es zeigt sich dabei allgemein, daß Ringe unter sonst gleichen Umständen um so beständiger sind, je besser sich die Atome tetraedrisch anordnen können. Die Prüfung dieses Satzes geschieht an den Cycloparaffinen, dem Benzol (welches nach den vorliegenden Betrachtungen wohl drei gewöhnliche Doppelbindungen enthält, in welchem die ein- und zweifachen Bindungen aber nicht gleichwertig sind mit denen in den Hydroderivaten), dem Cyclooctatetraen, den polycyclischen Verbb. (im Naphthalin müssen nach den Anschauungen des Vfs. die Kohlenstoffatome  $\beta, \beta'$  doppelt gebunden sein, was experimentell geprüft werden soll) und den heterocyclischen Ringen. Weiter wird eine Erklärung zu geben versucht für die Oscillationstheorie, für den Gegensatz der *o*- und *p*-Stellung zur *m*-Stellung, für das Nichtvorkommen einer Kombination des Benzolringes mit Dreiringen, für den elektronegativen Charakter der Phenylgruppe u. für die Substitutionsvorgänge am Benzolkern u. den Hydroverbb. Bezüglich derselben muß auf das Original verwiesen werden. (24 Seiten. Sep. vom Vf. August. [Mai.] Univ. Czernowitz.) BLOCH.

John Lionel Simonsen, *Derivate des o-Xylols*. Wird *o*-Xylol-4-sulfosäure mit Salpetersäure behandelt, so bilden sich 3 isomere Nitro-*o*-xylol-4-sulfosäuren, deren Konstitutionsermittlung dadurch erschwert ist, daß es nicht gelingt, die Sulfosäuregruppe abzuspalten. Sie bilden Amide vom F. 180, 157—158 u. 214° (s. das Schema auf S. 856).

Dagegen gelingt die Orientierung bei den Reduktionsprodd., den Aminoxylol-sulfosäuren. Die Sulfonierung von *o*-3-Xylidin bei 160 und 180° liefert ein



Gemisch zweier Sulfosäuren, welche mittels ihrer Bariumsalze getrennt werden können. Da eine dieser SS. vollständig verschieden ist von den Aminosäuren IV., V. u. VI., welche sich durch Reduktion der aus *o*-Xylol-4-sulfosäure derivierenden Nitro-*o*-xylol-4-sulfosäuren ergeben, muß sie *o*-3-Xylidin-6-sulfosäure (VII.) sein. Die zweite der bei dieser Sulfonierung erhaltenen *o*-Xylidinsulfosäuren erwies sich identisch mit der durch Reduktion der Nitrosulfosäure mit dem bei 180° schmelzenden Amid erhaltenen Aminosulfosäure. Diese S. muß deshalb entweder die Konstitution IV. oder VI. haben. Zur Entscheidung wurde sie über die Diazoverb. in die Xylenolsulfosäure übergeführt; letztere ergab bei der Kalischmelze ein Dioxylol, welches mit Ferrichlorid eine purpurrote Färbung und mit Phthalsäureanhydrid ein Fluorescein lieferte. Obwohl es nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte, dürfte doch die Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, daß es 3,5-Dioxy-*o*-xylol war. Daraus folgt, daß die Aminosulfosäure *o*-3-Xylidin-5-sulfosäure, und die Nitrosäure mit dem F. 180° des Amids 3-Nitro-*o*-xylol-5-sulfosäure (IV.) sein mußte. — Bei der in gleicher Weise ertolgenden Sulfonierung von *o*-4-Xylidin wurden zwei Sulfosäuren gebildet. Eine derselben ist identisch mit der durch Reduktion der Nitrosulfosäure gebildeten, deren Amid den F. 157—158° hat. Für diese S. kommt nur eine Formel in Betracht, nämlich die der *o*-4-Xylidin-5-sulfosäure (V.). Dieses wurde bestätigt durch Elimination einer Aminogruppe, welche zur B. von *o*-Xylol-4-sulfosäure führte. Bezüglich der Konstitution der zweiten bei der Sulfonierung von *o*-Xylidin gebildeten S. konnte der Vf. zu keinem bestimmten Schluß kommen; doch ist es wahrscheinlich, daß diese S. die *o*-4-Xylidin-6-sulfosäure (VIII.) ist. Die bei der Sulfonierung des *o*-4-Xylidins entstehenden Prodd. sind identisch mit den von CAZENEUVE und MOREAU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 21; C. 98. I. 462) bei der Sulfonierung von *s*-Dixylylharnstoff erhaltenen. Da aber *o*-4-Xylidin-6-sulfosäure in viel größerer Menge gebildet wird, so ist es wahrscheinlich diese S., welche von CAZENEUVE und MOREAU beschrieben wurde. — Für die dritte bei der Nitrierung der *o*-Xylol-4-sulfosäure erhaltene S. bleibt nur eine Konstitutionsformel übrig, die einer 3-Nitro-*o*-xylol-4-sulfosäure (VI.). — Die beschriebenen Aminosulfosäuren haben keine FF.

Experimenteller Teil. Zur Nitrierung der *o*-Xylol-4-sulfosäure wird letztere allmählich unter gutem Schütteln in eine mit Kältegemisch gekühlte, rauchende HNO<sub>3</sub> eingetragen, 6 Stdn. in der Kälte, dann 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. Von den Ba-Salzen krystallisiert zuerst das der 3-Nitro-*o*-xylol-5-sulfosäure zuerst aus; der Rest wird mittels PCl<sub>5</sub> in die Sulfosäurechloride verwandelt, welche in die Amide übergeführt werden. Diese werden durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt; zuerst scheidet sich das Amid vom F. 214°, dann dasjenige vom F. 157—158° ab. Die Amide werden durch konz. HCl bei 150 bis 160° zu den Sulfosäuren hydrolysiert. — Beim Eingießen der Nitrierungsprodd. in

W. bleibt als unl. Verb. ein eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthaltendes *Di-nitro-o-xylo*,  $C_8H_8O_4N_2$ , zurück; gelbe, pikrinsäureähnliche Blättchen (aus Bzl.); sintert bei  $170^\circ$  und schm. unter Zers. bei  $183-185^\circ$ ; ll. in A. und  $Na_2CO_3$ , anscheinend nicht ohne Veränderung.

*3-Nitro-o-xylo-5-sulfosäure* (IV.); hygroskop. Nadeln. —  $Ba \cdot C_6H_6O_{10}N_2S_2 \cdot 3H_2O$ ; prismatische Nadeln (aus h. W.). — *Chlorid*,  $C_6H_6O_4NCIS$ ; unregelmäßige Platten (aus Bzl. + PAe.); F.  $69-70^\circ$ . — *Amid*,  $C_6H_{10}O_4N_2S$ ; haarfeine Nadeln (aus verd. A.); F.  $180^\circ$ . — *o-3-Xylidin-5-sulfosäure*,  $C_8H_{11}O_5NS$  (vgl. IV.); aus dem Ba-Salz der 3-Nitro-o-xylo-5-sulfosäure mit  $FeSO_4$ ; strahlige Nadeln (aus h. W.) mit 1 Mol.  $H_2O$ ; wird an der Luft sehr rasch rot; schm. nicht bis  $315^\circ$ . —  $Ba \cdot C_{16}H_{20}O_8N_2S_2$  mit  $1\frac{1}{2}$  oder  $3H_2O$ ; in W. sl. Nadeln; wird an der Luft sehr rasch rot. — *3-Nitro-o-xylo-4-sulfosäure*,  $C_8H_8O_6NS$  (VI.); Nadeln (aus W.) mit  $3H_2O$ . —  $Ba \cdot C_{16}H_{16}O_{10}N_2S_2 \cdot H_2O$ ; fettig aussehende Nadeln. — *Amid*; prismatische Nadeln (aus A.); F.  $214^\circ$ . — *3-o-Xylidin-4-sulfosäure*,  $C_8H_{11}O_5NS$  (vgl. VI.); aus der 3-Nitro-o-xylo-4-sulfosäure mit  $FeSO_4$ ; oktaedrische Prismen (aus h. W.); schwärzen sich beim Erhitzen, schm. aber nicht bis  $300^\circ$ . —  $Ba \cdot C_{16}H_{20}O_6N_2S_2 \cdot \frac{1}{2}$  oder  $2\frac{1}{2}H_2O$ ; rechteckige, lichtbrechende Prismen (aus W.). — *4-Nitro-o-xylo-5-sulfosäure* (V.); bajonettförmige, etwas hygroskopische Nadeln. — *Amid*; harte, prismatische Nadeln (aus Alkohol); F.  $157-158^\circ$ . — *o-4-Xylidin-5-sulfosäure* (vgl. V.); aus 4-Nitro-o-xylo-5-sulfosäure durch Reduktion in alkal. Lsg. mit  $FeSO_4$ ; durch Sulfonierung von o-4-Xylidin oder symm. Dixylylharnstoff ( $NH : CH_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$ ); Täfelchen; wl. in h. W.; schwärzt sich von  $280^\circ$  ab. —  $Ba \cdot C_{16}H_{20}O_6N_2S_2 \cdot 8H_2O$ ; rechteckige Platten oder Blättchen (aus h. W.) mit gerader Auslöschung; verliert das Krystallwasser bei  $125^\circ$ . — *o-3-Xylidin-6-sulfosäure* (VII.); Nadeln. —  $Ba \cdot C_{16}H_{20}O_6N_2S_2 \cdot H_2O$  oder  $4H_2O$ ; oktaedrische, rasch verwitternde Pyramiden; ll. in W.; zeigt Übersättigungserscheinungen. — *o-4-Xylidin-6-sulfosäure* (? VIII.); Platten mit  $2H_2O$ ; wird bei  $283^\circ$  dunkler und schm. und zersetzt sich bei  $294^\circ$ . —  $Ba \cdot C_{16}H_{20}O_6N_2S_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ ; orthorhombische Platten; wird an der Luft blaßrot. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1144—53. Juni. Presidency Coll. Madras.)

BLOCH.

Stef. Goldschmidt, *Zur Existenz des Phenylidimids*. Der Zerfall des *p-Bromphenylidimids* (S. 35) erfolgt, wie sich experimentell nachweisen läßt, in der Hauptsache in Brombenzol und Stickstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2300. 12/7. [12/6.])

JOST.

Frédéric Reverdin und Ludw. Fürstenberg, *Über die Nitroderivate des p-Phenetidins*. (Vgl. REVERDIN, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 330; C. 1912. II. 2071.) Das Verhalten des *p-Phenetidins* bei der Nitrierung wird im Vergleich zu dem des *p-Anisidins* untersucht. — *o-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin*,  $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Aus *p-Phenetidin* und *o-Nitrotoluolsulfonylchlorid* in A. in Ggw. von Na-Acetat. Nadeln aus Essigsäure, F.  $128^\circ$ ; l. in A. u. Essigsäure; l. in w., verd. NaOH. — *m-Nitrobenzolsulfonyl-p-phenetidin*,  $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Mittels *m-Nitrosulfonylchlorid* wie die vorige Verb. Prismatische Nadeln, F.  $129-130^\circ$ ; l. in A. und Essigsäure. — *2,3-Dinitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin*,  $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ . Aus *Toluolsulfonyl-p-phenetidin* in Eg. mittels  $HNO_3$  (D. 1,52) bei  $25-30^\circ$ . Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F.  $183^\circ$ ; l. in A., Bzl., Essigsäure; unl. in Lg.; l. in k. Sodalg. u. in NaOH unter Braunfärbung. Gibt bei der Verseifung mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade das von WENDER (Gazz. chim. ital. 19. 221; C. 89. II. 126) beschriebene 2,3-Dinitro-p-phenetidin. — *3,5-Dinitro-o-nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin*,  $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Aus dem *o-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin* in Eg. mittels  $HNO_3$  (D. 1,4). Weiße Nadeln aus Essigsäure, l. in A., Essigsäure und Bzl.; gibt beim Erwärmen mit

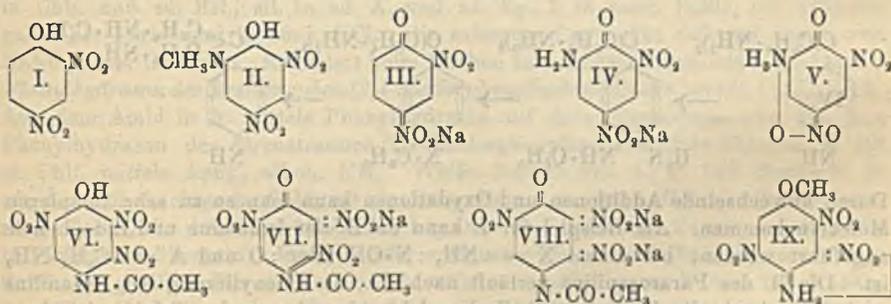
konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade das 3,5-Dinitro-p-aminophenol. — 3,5-Dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$ . Bei 10 Min. langem Erwärmen des eben beschriebenen Dinitroderivats mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 70–80° oder beim Verseifen des Prod., das man aus 3-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin in Eg. mittels  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) bei 30° erhält. Rote Blättchen aus Essigsäure. F. 138–139°; l. in h. W., A.; Bzl., Essigsäure. — 2,6-Dinitrophenacetin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Phenacetin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei höchstens 15–20°. Weiße Nadeln aus h. W. oder A. oder Essigsäure, F. 148°; wl. in W.; zl. in A. u. Essigsäure. — 2,6-Dinitro-p-phenetidin. Durch Verseifung des 2,6-Dinitrophenacetins mittels verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Äthylierung der Isopikraminsäure. Gelbe Blättchen, F. 172°; wl. in h. W.; ll. in A. u. Essigsäure. Seine Diazoverb. gibt bei der Zers. mit A. ein m-Diamin. — Bei der Nitrierung des m-Nitrobenzolsulfonyl-p-phenetidins entsteht als Hauptprod. ein 2,3-Dinitroderivat vom F. 178° neben einem 3,5-Dinitroderivat.

2,3,5-Trinitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Durch Nitrierung des 2,3-Dinitrotoluolsulfonyl-p-phenetidins. Weiße Nadeln aus Aceton, F. 217°, fast unl. in h. A., wl. in h. Essigsäure, Bzl., Xylol; ll. in k. Aceton und h. Nitrobenzol. — 2,3,5-Trinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ . Durch Verseifung der Toluolsulfosäureverb. mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 70–80°. Rote, metallischgrünlänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 126–127°; ll. in k. Aceton und h. A., h. Essigsäure und h. Nitrobenzol. — Das von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1849; Arch. Sc. phys. et nat. Genève 29. 476; C. 1910. II. 303) durch direkte Nitrierung des p-Anisidins erhaltene Trinitroderivat ist nicht als 2,3,6-Trinitro-p-anisidin, sondern als 2,3,5-Trinitro-p-anisidin,  $\text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_3$ , aufzufassen. Eine seiner Nitrogruppen ist nämlich leicht beweglich und kann durch Hydroxyl ersetzt werden. Aus der hierbei erhaltenen Oxverb. entsteht durch Eliminierung der Aminogruppe das bekannte 3,5-Dinitroguajacol ( $-\text{O} \cdot \text{CH}_3$  in 1). Demnach befindet sich die bewegliche  $\text{NO}_2$ -Gruppe in 2, und kommt dem Trinitroanisidin die obige Konstitution zu. Das oben beschriebene Trinitro-p-phenetidin zeigt ein analoges Verhalten und hat demnach auch eine entsprechende Zus. — Acetylderivat des 2,3,5-Trinitro-p-phenetidins,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$ . Aus der Trinitroverb., Essigsäureanhydrid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Weiße Nadeln, schm. gegen 245°; l. in Aceton; wl. in h. A. und Bzl.; zl. in Essigsäure. — 2-Anilino-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Trinitrophenetidin und Anilin auf dem Wasserbade. Braune Blättchen aus Essigsäure, F. 151–152°; ll. in Bzl., Essigsäure; wl. in A. — 2-Methylamino-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Trinitrophenetidin in A. mittels 33%ig. Methylamins. Rote Nadeln aus A., F. 166–167°; ll. in Essigsäure; zl. in h. A. — 2-Dimethylamino-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . F. 119–120°. — 2-Phenoxy-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$ . Aus Trinitrophenetidin und Phenol auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Essigsäure, F. 185 bis 186°; wl. in h. A.; leichter l. in Essigsäure. Durch Eliminierung der Aminogruppe und nachfolgende Reduktion entsteht ein m-Diamin. — 2-Amino-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_2$ . Aus dem Trinitrophenetidin in Aceton mittels 10%ig., alkoh.  $\text{NH}_3$  auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Essigsäure, F. 250°; wl. in h. Essigsäure; fast unl. in A. u. Aceton. — 2-Piperidino-3,5-dinitro-p-phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Aus Trinitrophenetidin und Piperidin in sd. A. Rote Blättchen aus A., F. 143–144°; ll. in h. A. u. Essigsäure. — 2,5-Dinitro-1-äthoxychinondiazid-(3,4),  $\text{C}_6\text{H}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2(\text{N} \equiv \text{N}) \cdot \text{O}(\text{N} \equiv \text{N})$ . Beim Diazotieren des Trinitrophenetidins in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels festen  $\text{NaNO}_2$ . Orangefarbene Prismen aus Essigsäure, F. 186°. — 3,5-Dinitro-2-oxyphenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$ . Aus Trinitrophenetidin in Aceton mittels einer alkoh. Lsg. von Na-Acetat auf dem

Wasserbade. Braune Nadeln und schwärzliche, metallischgrünlänzende Krystalle aus A., F. 166—167°; l. in k. Bzl., k. Essigsäure und h. A. — *1-Methyläther des 3,5-Dinitrobrenzcatechins*,  $C_9H_2(O \cdot C_2H_5)(OH)_2(NO_2)_2$ <sup>3,5</sup>. Aus der eben beschriebenen Verb. durch Eliminierung der  $NH_2$ -Gruppe. Gelbe Nadeln aus A., F. 155°; l. in A., Essigsäure, Ä.; wl. in h. W.; l. in Sodalg. — *Ba-Salz*. Gelbbraune, krystallwasserhaltige Nadeln aus W., wl. — Beim Erhitzen des Ag-Salzes des Monomethyläthers mit einer alkoh. Lsg. von  $C_2H_5J$  im Rohr auf 100° erhält man den von BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 45; C. 1905. I. 1233) beschriebenen *Diäthyläther des 2,5-Dinitrobrenzcatechins*, der nach einer Mitteilung BLANKSMAS an die Vf. nicht bei 78°, wie früher angegeben, sondern bei 94—95° schm. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 594—605. 15/6.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 671—81. 5/7. [22/5.] Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

Thomas Carter, *Über die Fabrikation des Hexanitrodiphenylamins*. Dinitrodiphenylamin (aus 1,2,4-Chlordinitrobenzol u. Anilin) wird mit  $HNO_3$  von ca. 36° Bé. und ca. 40° (die Temp. steigt bei der Rk. auf 80—90°) zu Tetranitrodiphenylamin, dieses mit  $HNO_3$  von 48° Bé. bei derselben Temp. zu Hexanitrodiphenylamin nitriert. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 205—6. 1/6. London.) HÖHN.

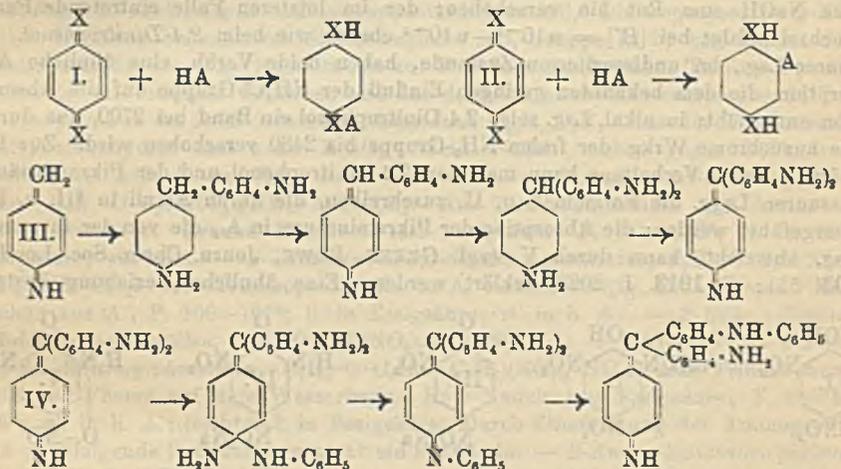
Raphael Meldola und John Theodore Hewitt, *Die Absorptionsspektren einiger Derivate der Nitroaminophenole in Beziehung zu ihrer Konstitution*. Das von MELDOLA und HAY (Journ. Chem. Soc. London 95. 1378; C. 1909. II. 1051) beschriebene *Trinitro-p-aminophenol* und somit auch das entsprechende *Trinitroanisidin* (Journ. Chem. Soc. London 97. 455; C. 1910. I. 1602) sind die 2,3,6-Trinitroverb., während REVERDINS Trinitroanisidin die 2,3,5-Verb. ist. — Die Absorption der *Pikraminsäure* in alkoh. Lsg. wird durch  $HCl$  zum Ultraviolett, durch wss.  $NaOH$  zum Rot hin verschoben; der im letzteren Falle eintretende Farbwechsel erfolgt bei  $[H] = n10^{-3} - n10^{-3}$  ebenso wie beim *2,4-Dinitrophenol*. In saurer Lsg., im undissoziierten Zustande, haben beide Verb. eine ähnliche Absorption, die dem bekannten geringen Einfluß der  $NH_2Cl$ -Gruppe auf die Absorption entspricht; in alkal. Lsg. zeigt *2,4-Dinitrophenol* ein Band bei 2700, das durch die auxochrome Wrkg. der freien  $NH_2$ -Gruppe bis 2480 verschoben wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man dem *2,4-Dinitrophenol* und der *Pikraminsäure* in sauren Lsgg. die Formeln I. u. II. zuschreiben, die durch Alkali in III. u. IV. übergeführt werden; die Absorption der *Pikraminsäure* in A., die von der in saurer Lsg. abweicht, kann durch V. (vgl. GREEN, ROWE, Journ. Chem. Soc. London 103. 511; C. 1913. I. 2028) erklärt werden. Eine ähnliche Beziehung besteht



zwischen *2,6-Dinitrophenol* und *Isopikraminsäure*, für welche analoge Formeln aufzustellen sind. Der Farbenumschlag von Orange nach Purpurrot, veranlaßt durch Auslöschung des gelben Teiles des Spektrums, erfolgt bei Zusatz von Alkali bei

$[H] = n10^{-5} - n10^{-6}$ , der Übergang von Orange zu fast Farblos bei  $[H] = n10^{-2} - n10^{-1}$ . Der Einfluß von Alkali auf die Absorption des *2,3,6-Trinitro-4-acetylaminophenols* (VI.) kann durch VII. und VIII. wiedergegeben werden; der Übergang von VI. nach VII. erfolgt bei  $[H] = n - n10^{-1}$ , der von VII. nach VIII. bei  $[H] = n10^{-11} - n10^{-12}$ . *2,3,6-Trinitro-4-acetylaminooanisol*, das in A. kein deutliches Band zeigt, erleidet durch Alkali bei  $[H] = n10^{-9} - n10^{-10}$  eine Farbänderung infolge von Salzbildung, wobei jedoch keine Hydrolyse eintritt. Beim *2,6-Dinitro-4-aminoanisol* hebt HCl die bathochrome Wrkg. der Aminogruppe auf, so daß Ähnlichkeit mit dem Trinitroacetylaminooanisol eintritt, bei dem die dritte  $NO_2$ -Gruppe keinen wesentlichen Einfluß hat. *2,3,5-Trinitro-p-aminoanisol* zeigt starke, selektive Absorption (IX.), *2,3,5-Trinitro-p-acetylaminooanisol* verhält sich nicht unähnlich dem Isomeren, beide Acetylverb. zeigen bei Alkalisalz eine Farbvertiefung, wenn  $[H]$  auf  $n10^{-2} - n10^{-10}$  sinkt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 876—85. Mai. Finsbury Technical College. East London College.) FRANZ.

**Arthur George Green, Chinoide Addition als der Mechanismus der Farbstoffbildung.** In Erweiterung der BUCHERERSchen Hypothese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3412; C. 1907. II. 1425) werden zur allgemeinen Erklärung der Farbstoffbildung die folgenden Sätze aufgestellt: Alle Chinone und verwandten Stoffe vermögen in ihrem ungesättigten Zustande Wasserstoff oder äquivalente Gruppen zu addieren. Zahlreiche Farbstoffsynthesen und einzelne Stufen in denselben können durch derartige Additionen (Verkettungen) erklärt werden. Der Verlauf der Verkettungen ist ein direkter (I.), meist unter stark sauren Bedingungen, oder ein indirekter (II.), und zwar in der Regel unter neutralen Bedingungen; das Schema gilt auch für o-Chinone. Die erhaltenen Prodd. können durch Oxydationsmittel wieder in Chinoide verwandelt werden, die wieder zu Additionen befähigt sind.



Durch abwechselnde Additionen und Oxydationen kann man so zu sehr komplexen Molekeln kommen. Als Beispiel für I. kann die B. der Indamine und Indophenole angeführt werden, bei denen  $X = :NH, :N \cdot OH$  oder  $:O$  und  $A = \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  ist. Die B. des Pararosanilins verläuft nach III., die Phenylierung des Rosanilins nach IV. Auch die Hydrol- und Carbonylchloridsynthesen der Triphenylmethanfarbstoffe können so erklärt werden.

Beispiele für II. ergeben sich für  $X = :O, A = Cl, OH, NH \cdot C_6H_5$ . Nimmt man an, daß bei der Oxydation des Anilins zuerst CAROS gelbes Imid entsteht, so

kommt man durch direkte Addition (I.) zu WILLSTÄTTERS blauem Imid, dann durch Oxydation zum roten Imid, weiter zu Emeraldin und Nigranilin u. hiervon durch indirekte Anilinsaddition zum Anilinschwarz (Journ. Chem. Soc. London 97. 2388; C. 1911. I. 208), durch indirekte Addition zu den Chinonaniliden, deren Übergang in Induline u. Nigrosine eine direkte, intramolekulare chinoide Addition ist. Mauve entsteht aus dem gelben Imid durch direkte und indirekte Addition. Die B. der BARSZKOWSKYSchen und der BANDROWSKISchen Basen aus p-Toluidin, bezw. p-Phenylendiamin verläuft analog der neutralen Oxydation des Anilins. Auch auf die Anthrachinon- und Azoreihen dürften ähnliche Schemata anzuwenden sein. (Journ. Chem. Soc. London 103. 925—33. Mai. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.)

FRANZ.

Carl Bülow und Peter Neber, *Über die Darstellung und die Umsetzungen des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-chlorids*. Wie die Vff. (vgl. u. a. S. 434) gezeigt haben, entsteht bei der Einw. von Cl auf den Anilinoacetessigester und sein Säureamid der  $[\alpha\text{-Chlor-}\alpha\text{-(2,4-dichlorphenylhydrazon-)}\text{glyoxylsäure-ester und das ihm entsprechende Amid. Während hier die Spaltungsmethode mit Cl, im Gegensatz zu der Zerlegung des Anilinoacetessigesters mittels Ätzalkalien, die Acetylgruppe und nicht die Carbäthoxygruppe eliminiert, verläuft die Rk. bei der Einw. von Cl auf die freie Anilinoacetessigsäure in alkoh. Lsg. in der letzteren Richtung. Es entsteht das Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-chlorid, } C_6H_4Cl_2 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO \cdot CH_3, \text{ das mit } NH_3 \text{ das Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-amid, } CH_3 \cdot CO \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl_2, \text{ und mit Hydrazin das entsprechende Hydrazid, } CH_3 \cdot CO \cdot C(NH \cdot NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl_2, \text{ liefert. Letzteres Hydrazid gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-amids, } C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl_2, \text{ das auch erhalten wird, wenn man das Brenztraubendichlorphenylhydrazidsäurechlorid durch Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon } C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CCl : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl_2 \text{ überführt und dieses mit } NH_3 \text{ umsetzt.}$

*Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-chlorid*,  $C_6H_4ON_2Cl_2$ . Bei der Einw. von Cl auf die in sd. A. suspendierte Anilinoacetessigsäure. Nadeln aus A., F. 125°; l. in PAe., sd. A., Eg., Bzl., Chlf., sl. in Ä.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe; zeigt nicht die BÜLOWsche Rk. Reduziert bei längerem Kochen ammoniakalische Ag-Lsg. Gibt mit Pyridin bei längerem Stehen oder beim Kochen einen in roten Nadeln kristallisierenden Körper vom F. 168°. — *Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-amid*,  $C_6H_4ON_2Cl_2$ . Aus dem Chlorid mittels alkoh.  $NH_3$ . Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 193°; kaum l. in Lg., zl. in Ä. und  $CS_2$ , ll. in Chlf. und sd. Bzl., sl. in sd. A. und sd. Eg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach gelblicher Farbe und in verd. HCl. Die salzsaure Lsg. trübt sich auf Zusatz von  $NaNO_2$  unter Gasentw. Reduziert beim Kochen sehr langsam ammoniak. Ag-Lsg. — *Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-amids*,  $C_{11}H_{10}N_4Cl_2$ . Aus dem Amid in A. mittels Phenylhydrazin auf dem Wasserbade oder aus dem Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-chlorids in 40° w. Chlf. mittels konz., alkoh.  $NH_3$ . Weiße Nadeln aus A., F. 149° (Zers.), ll. in sd. Ä., noch leichter in Chlf., sl. in Essigester; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bordeauxroter Farbe, die beim Schütteln der Lsg. mit Luft oder auf Zusatz von  $K_2Cr_2O_7$  in Violettblau übergeht. Wird aus der essigsauren Lsg. durch  $NaHCO_3$ , aber nicht durch W. gefällt. Die essigsaure Lsg. trübt sich milchig auf Zusatz von  $NaNO_2$ . — *Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure)-chlorids*,  $C_{11}H_{10}N_4Cl_2$ . Beim Kochen der alkoh. Lsg. von Brenztraubendichlorphenylhydrazidsäurechlorid mit Phenylhydrazin. Strohgelbe Nadeln aus Chlf.; Nadeln aus Eg. + W., F. 205° (Zers.); zl. in sd. Eg., wl. in Lg., ll. in Chlf., l. in konz.  $H_2SO_4$ .

mit braungelber Farbe. — *Hydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazid-säure-)amids*,  $C(N \cdot NH_2) \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$ . Aus Brenztraubendichlorphenylhydrazidsäureamid und Hydrazinhydrat in sd., alkoh. Lsg. Nadeln aus stark verd. A. oder W., schm. bei  $130^\circ$  nach vorherigem Sintern; l. in sd. W., zwl. in sd. Lg., etwas löslicher in Ä., ll. in k. Chlf. und sd.  $CS_2$ ; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit ganz schwach gelber Farbe, die auf Zusatz von Eis verschwindet. Die verd., schwefelsaure Lsg. trübt sich milchig auf Zusatz von  $NaNO_2$ . — *Acetylhydrazon des Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure-)acetamids*,  $C_{13}H_{15}O_4N_5Cl_2$ . Aus der zuletzt beschriebenen Verb. mittels Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Essigsäureanhydrid; Nadeln aus Pyridin + W., F.  $217^\circ$ ; kaum l. in Ä., wl. in Chlf., ll. in sd. Pyridin; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichgelber Farbe. Scheint sich beim Kochen mit Eg. zu verändern. — *Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure-)hydrazid*,  $C_6H_{10}ON_4Cl_2$ . Beim Stehen einer mit Hydrazinhydrat versetzten alkoh. Lsg. von Brenztraubendichlorphenylhydrazidsäurechlorid im Dunkeln. Hellgelbe Nadeln, F.  $131^\circ$ ; zl. in sd. Ä., ll. in sd. Chlf. und Eg.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbbrauner Farbe, die sich bei der Einw. von Luft beträchtlich vertieft. — *Brenztrauben-(2,4-dichlorphenylhydrazidsäure-)acetylhydrazid*,  $C_{11}H_{13}O_3N_4Cl_2$ . Aus der eben beschriebenen Verb. mittels Essigsäureanhydrid bei  $50-60^\circ$ . Weiße Nadeln aus Essigsäureanhydrid oder aus Pyridin + W., beginnt bei  $150^\circ$  zu sintern, schm. bei  $199^\circ$ ; wl. in sd. W. mit gelber Farbe, die beim Erkalten der Lsg. verschwindet; zwl. in Ä., l. in Chlf., ll. in sd. A. und Eg.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Oxydationsmitteln in Orange übergeht. Färbt sich beim Liegen in der Sonne gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2370—79. 26/7. [3/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)  
SCHMIDT.

W. Manchot und J. Haas, *Über die Konstitution der Mercurierungsprodukte von Acetylenen*. (Zweite Mitteilung über Acetylene. Forts. von LIEBIGS Ann. 387. 257; C. 1912. I. 1288.) Die Umwandlung der Acetylene in Ketone, bezw. Aldehyd unter dem Einfluß von Quecksilbersalzen ist bisher so gedeutet worden, daß man annahm, die Einw. von Quecksilbersalzen auf Acetylene führe sofort zu komplizierten Prodd., welche überhaupt nicht mehr als echte Acetylderivate angesehen werden können. So haben BILTZ u. MUMM das Einwirkungsprod. von Quecksilberchlorid auf Acetylen als Trichlormercuriacetaldehyd,  $(HgCl)_2C \cdot CHO$ , gedeutet, und diese Auffassung wurde von MAKOWKA sogar auf das normale Cuprosalz des Acetylen übertragen, das danach Dicuoproacetaldehyd sein sollte. Letztere Ansicht ist zweifellos falsch, weil die Cuprosalze des Acetylen bei der Spaltung mit SS. Acetylen regenerieren. Die Vf. haben zunächst die einfacher verlaufende Rk. zwischen Quecksilbersalzen und *Phenylacetylenen* näher untersucht und daran anknüpfend das Verhalten des *Acetylen* selbst erneut geprüft. Nach den Ergebnissen kann von einer prinzipiellen Verschiedenheit der Vorgänge zwischen Mercurisalzen und Acetylenen einerseits und zwischen Cuprosalzen und Acetylenen andererseits nicht die Rede sein. Vielmehr muß die von BILTZ und MUMM aufgestellte Interpretation des Reaktionsverlaufes verlassen werden.

*Phenylacetylen* liefert mit Quecksilberchlorid eine krystallisierte Verb. von der Zus.  $C_{16}H_{11}O_2Cl_2Hg_5$ , deren Konstitution zu  $(C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2Hg, 2HgCl_2, HgO, Hg(OH)Cl$  aufgeklärt wurde. Die Verb. verhält sich gegen Brom ungesättigt und liefert bei der Spaltung mit Salzsäure neben Acetophenon reichliche Mengen Phenylacetylen zurück, ist also sicher eine echte Acetylenverb. u. kein mercuriertes Keton. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Phenylacetylenquecksilber und Quecksilberchlorid. Eine ähnliche Verb. von der Konstitution  $(C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2Hg, 2HgBr_2, HgO$  entsteht mit Quecksilberbromid. Es wurde dann nach der Vorschrift von BILTZ u. MUMM das Einwirkungsprod. von Quecksilberchlorid u. -bromid auf das einfache *Acetylen*

dargestellt. Es entstanden aber stets Präparate, welche neben Quecksilberoxyd auch Quecksilber in der Oxydulform enthielten. Die wahrscheinlichste Formel für die Quecksilberchloridverb. ist  $C_2Hg, HgCl_2, HgCl, H_2O$ . Aus den hier gemachten Beobachtungen ergibt sich auch eine Erklärung für die Umwandlung der Acetylene in Aldehyd, bezw. in Ketone. Offenbar handelt es sich bei der verschiedenen Fähigkeit der Acetylene, W. aufzunehmen, nur um Unterschiede in der Geschwindigkeit der Wasseraddition. Bei der Zers. der Quecksilberverb. wird diese Rk. dadurch beschleunigt, daß das in Rk. tretende W. im Molekül schon gebunden ist oder im Moment der Rk. erst entsteht. Das Verhalten der hier beschriebenen Quecksilberverb. zeigt außerdem, daß Quecksilber sehr fest in komplexer Form, d. h. unter Versagen normaler Quecksilberkk. gebunden sein kann, ohne daß es direkt an Kohlenstoff als Substituent von Wasserstoffatomen gebunden zu sein braucht. Es ist daher fraglich, ob nicht unter den zahlreichen mercurierten Verb., die man kennt, sich manche finden, welche die Konstitution von Anlagerungsprod. nach Art der oben beschriebenen besitzen.

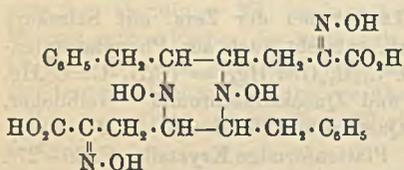
Experimentelles. Verb.  $C_{16}H_{11}O_2Cl_2Hg_5 = (C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2Hg, 2HgCl_2, HgO, Hg(OH)Cl$ , aus *Phenylacetylen* u. Quecksilberchlorid in wss. Lsg. Weißer, kristallinischer Nd. Wird von Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte nicht verändert. Schwefelammonium fällt Quecksilbersulfid. Liefert bei der Zers. mit Salzsäure Phenylacetylen u. Acetophenon. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Phenylacetylenquecksilber und Quecksilberchlorid. — Verb.  $C_{16}H_{10}OBr_4Hg_4 = (C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2Hg, 2HgBr_2, HgO$ . Analog aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid. Gelblicher, kristallinischer Nd. Verhält sich wie die Quecksilberchloridverb. — *Piperonylacetylen*,  $CH_2O_2C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ , Kp.<sub>13</sub> 105—115°. Plattenförmige Krystalle, F. 26—27°. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure glatt *Acetopiperon*,  $CH_2O_2C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . Die von BILTZ und MUMM als *Trichlormercuriacetaldehyd*,  $(HgCl)_6C \cdot CHO$ , beschriebene Verb. aus *Acetylen* u. Quecksilberchlorid ist eine echte Acetylenverb., wahrscheinlich von der Formel  $C_2Hg, HgCl_2, HgCl, H_2O$ . Dieselbe Verb. entsteht auch aus Acetylenquecksilber u. Quecksilberchlorid. Eine analoge Verb. entsteht aus Acetylen oder Acetylenquecksilber mit Quecksilberbromid. (LIEBIGS Ann. 399. 123—54. 22/7. [11/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Charles Kenneth Tinkler, *Die Carbinolammoniumbasenisomerie bei Azomethinbasen*. Teil I. *Derivate des Cinnamal-p-toluidins*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1245; C. 1912. II. 1461.) Das Jodmethylat des Cinnamal-p-toluidins wird wie die von HANTZSCH und SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 837; C. 1901. I. 1099) beschriebenen Alkyljodide SCHIFFScher Basen durch A. zers. Dagegen sind Salze des Cinnamal-p-toluidins beständig, deren Absorption erheblich von der der freien Base abweicht, die aber auf Zusatz von NaOH oder KCN wieder hervorgerufen wird, so daß ein Carbinol oder Pseudocyanid nicht zu entstehen scheint. Das Pseudocyanid wäre das  $\alpha$ -p-Toluidino- $\gamma$ -phenylisocrotonsäurenitril, das in A. und Ä. verschiedene Absorption zeigt, und dessen Absorption in A. die Anwesenheit einer Verb. von der Konstitution des Azomethins erkennen läßt, so daß ein Cyanid des Azomethins eine andere Konstitution als die anderen Salze haben würde; wahrscheinlich handelt es sich um umkehrbare Abspaltung von HCN. Die Farbe der Salze der Azomethine (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1783; C. 1911. II. 615 und MOORE, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 382; C. 1910. I. 1427) könnte im Falle des Cinnamal-p-toluidins auf chinoide Konstitution zurückgeführt und damit zugleich das Ausbleiben der B. einer Pseudobase erklärt werden; daneben bleibt auch die Auffassung von SENIER (Journ. Chem. Soc. London 101. 1950; C. 1913. I. 402), sowie das Auftreten von vier möglichen Stereoisomeren, die aller-

dings meist keine großen Unterschiede in der Absorption aufweisen, als Erklärungsgrund bestehen.

Experimentelles. *Cinnamal-p-toluidin*,  $C_{16}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus Zimtaldehyd und p-Toluidin bei schwachem Erwärmen, gelbliche Tafeln aus A., F. 83°, ll. in A., Bzl., wl. in Ä., PAe. —  $C_{16}H_{15}N \cdot HCl$ , gelbe Nadeln aus A., F. 188—190°, wl. in A., Chlf., wird durch sd. W. zers. —  $C_{16}H_{15}N \cdot HBr$ , Krystalle aus A., F. 206°. —  $C_{16}H_{15}N \cdot HJ$ , rotgelbe Krystalle aus A., F. 183°. —  $C_{16}H_{15}N \cdot H_2SO_4$ , Krystalle aus A., F. 193°. — Saures Methosulfat,  $C_{16}H_{15}N \cdot H(CH_3)SO_4$ , Krystalle aus A., F. 205° (Zers.). —  $C_{16}H_{15}N \cdot HNO_3$ . —  $\alpha$ -p-Toluidino- $\gamma$ -phenylisocrotonsäurenitril,  $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus Zimtaldehydcyanhydrin und p-Toluidin in A. bei mehrstündigem Erhitzen oder das Cinnamal-p-toluidin in Ä. und etwas Bzl. beim Einleiten von HCN, farblose Blättchen aus PAe., F. 119°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 885—96. Mai. Birmingham Edgbaston. Univ.) FRANZ.

R. Ciusa und G. B. Bernardi, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus R·CH:CH·CH:CH·CO·R*. V. Mitteilung. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf Cinnamylidenbrenztraubensäureäthylester in Ggw. von Na-



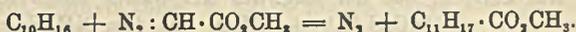
Acetat entsteht die Verb.  $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5 \cdot OH$  (Formel nebenst.), augenscheinlich entstanden durch truxillsäureartigen Zusammenschluß zweier Mol. des Hydroxylaminoxims der Cinnamylidenbrenztraubensäure,  $C_8H_8 \cdot CH : CH \cdot CH(\cdot NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$  (NB. im Ori-

ginal wohl Druckfehler) vom F. 213°, früher als Verbindung  $C_{24}H_{28}O_8N_4$  bezeichnet (vergl. CIUSA, BERNARDI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 19. II. 58; C. 1910. II. 882). Die Verbindung gibt die Reaktionen der Hydroxamsäuren, ein wenig lösliches, apfelgrünes Kupfersalz und eine kirschrote Färbung mit Fe-Salzen; sie ist als  $\alpha$ -Isonitrososäure anzusehen, da sie nicht mehr mit Phenyl- u. p-Nitrophenylhydrazin reagiert. Durch Einw. von Soda entsteht alsbald ein Na-Salz,  $Na_3 \cdot C_{24}H_{28}O_8N_4$ , unl. in k. W., aus welchem beim Behandeln mit einer S. eine isomere Verb.  $C_{24}H_{28}O_8N_4$  erhalten wird. (Nach der Theorie von HANTZSCH u. WERNER sind vier isomere Dioxime möglich.) Sie reduziert ebenfalls FEHLINGSche Lsg. nicht; addiert kein Br, reagiert nicht mit Benzaldehyd, gibt die Rkk. der Hydroxamsäuren, F. 205°; addiert nicht wie das Isomere A. Wird die Verb.  $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5 \cdot OH$  mit verd.  $H_2SO_4$  gekocht, so zers. sie sich zum größten Teil, ein kleiner Teil wird in den Äthyläther,  $C_{26}H_{32}O_8N_4 = C_{24}H_{27}O_7N_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ , übergeführt; F. 207°; gibt mit Alkali eine farblose Lsg., unl. in k. Sodalsg., bildet bei Berührung mit letzterer ein unl. Na-Salz, zeigt im übrigen dieselben Eigenschaften wie die freie S.

Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Äthyläther der Cinnamylidenbrenztraubensäure entsteht als Nebenprod. ein in W. swl. Na-Salz,  $Na \cdot C_{26}H_{31}O_8N_4$ , welches bei der Einw. von verd.  $H_2SO_4$  ein Isomeres des oben erwähnten Äthyläthers (vom F. 207°) bildet,  $C_{26}H_{32}O_8N_4$ , entsteht auch durch Kochen der Verb.  $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5 \cdot OH$  (F. 213°) mit verd.  $H_2SO_4$ , F. 198°; leichter l. als das Isomere in A., l. in Alkalien farblos, gibt die Rkk. der Hydroxamsäuren, reduziert in der Kälte nicht FEHLINGSche Lsg. und addiert kein Br. Die Konstitution ist wahrscheinlich analog der des Isomeren, die Isomerie dürfte auf verschiedener Konfiguration der beiden Oximgruppen oder auf verschiedener Art der Verknüpfung der beiden Hydroxamsäuremoleküle beruhen. In den Mutterlaugen der Rk. ist außer einer neuen Quantität der Verb.  $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5 \cdot OH$

das Oxim des Cinnamylidenbrenztraubensäureäthylesters,  $C_{14}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(N : OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ , enthalten. Dieselbe Verb. wird als einziges Prod. der Rk. erhalten, wenn man die Kondensation des Cinnamylidenbrenztraubensäureäthylesters mit Hydroxylaminchlorhydrat in Abwesenheit von Na-Acetat vornimmt. (Daß hier die Rk. anders wie oben verläuft, bewirkt die Ggw. der freien S.) Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Na-Salz der Cinnamylidenbrenztraubensäure in Ggw. von Na-Acetat entsteht das Na-Salz,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(N : OH) \cdot CO_2Na$ , die B. eines Hydroxylaminoxims wurde nicht beobachtet. Durch Einw. von verd.  $H_2SO_4$  auf das Na-Salz entsteht die freie Cinnamyliden- $\alpha$ -isonitrosopropionsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(N : OH) \cdot CO_2H$ , kristallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. W., bildet ein apfelgrünes, wl. Cu-Salz und gibt mit Eisensalzen eine kirschrote Färbung; durch Einw. alkoh. HCl auf das Na-Salz entsteht der entsprechende Äthyläther,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(N : OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ ; F. 181°; entsteht auch, und zwar als einziges Prod. bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf Cinnamylidenbrenztraubensäureäthylester, ferner als Nebenprod. bei derselben Rk., aber in Ggw. von Na-Acetat, oder endlich bei Einw. der freien S. auf  $H_2N \cdot OH \cdot HCl$  in alkoh. Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 708—11. 18/5. Bologna. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

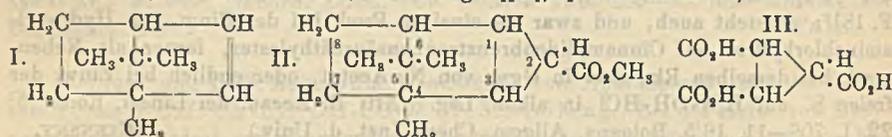
Eduard Buchner und Wilhelm Weigand, *Bornylen und Diazoessigester*. (Nebst einer Nomenklatur tricyclischer Kohlenstoffringsysteme nach Adolf von Baeyer.) Schwieriger als beim Camphen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 759; C. 1913. I. 1507) verläuft die Einw. des Diazoessigesters auf Bornylen:



Die Doppelbindung im Bornylen erweist sich auch gegen Eg. und konz.  $H_2SO_4$  als weniger reaktionsfähig als die im Camphen; dieses liefert dabei sehr leicht Isobornylacetat, während ersteres kein Bornylacetat gibt. Bei der Oxydation liefert das Kondensationsprod. ein Öl, das auch bei 280° kein  $CO_2$  abspaltete, demnach kein Malonsäurederivat sein kann. Durch Darst. des  $NH_4$ -, Ag- u. Ca-Salzes der öligen S. wurde diese als *trans*-1,2,3-Cyclopropantricarbonsäure identifiziert. Der Umstand, daß die S. nicht zum Krystallisieren zu bringen war, ist wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Jedenfalls ist das Kondensationsprod. kein Spiranabkömmling. Somit besitzt das Bornylen eine endocyclische Doppelbindung (I); sein Kondensationsprod. muß dann ein tricyclisches Gebilde darstellen (II), denn nur ein solches kann bei durchgreifender Oxydation 1,2,3-Cyclopropantricarbonsäure (III) liefern. Mit einer derartigen Konstitution stimmt die Moldispersion des Körpers überein, wenn man als Exaltation für den Dreiring auch in dem tricyclischen System die Zahl 0,7 in Rechnung setzt. Vff. bezeichnen das Kondensationsprod. (II) als 4,5,5-Trimethyltricyclo-[0,1,3<sup>4,0</sup>,2]octan-2-carbonsäureester. — Eine Umlagerung des Bornylens während der Rk. ist nicht zu befürchten, weil sich dieses Terpen unzers. über Na destillieren läßt. Auch eine nachträgliche B. des Kohlenstoffdreirings während der Oxydation ist nicht anzunehmen. *Diazoessigester* erscheint somit als brauchbares Reagens zur Unterscheidung zwischen semi- u. endocyclischen Doppelbindungen in Terpenen. — Anschließend hieran erörtern Vff. eine Nomenklatur tricyclischer Kohlenstoffringsysteme, die von A. VON BAEYER schon vor längerer Zeit ausgearbeitet wurde, und erläutern sie durch Beispiele. Bezüglich dieser Ausführungen sei auf das Original verwiesen.

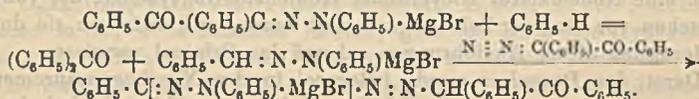
Zur Darst. des *Bornylen*s wurde l-Borneol in den Xanthogensäuremethylester verwandelt und aus diesem durch Erhitzen Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan abgespalten. Dabei wird die Darst. des Na-Borneolats zweckmäßig in absol. äth. Lösung ausgeführt. Das gewonnene Rohbornylen enthält ca. 5% Tricyclen bei-

gemengt; doch stört diese Verunreinigung in vorliegendem Falle nicht, da die Diazoverb. auf derartige Körper nicht einwirkt. — Für die Kondensation erhitzte man Bornylen und Cu-Pulver auf 150° und ließ allmählich eine Lsg. von Bornylen in Diazoessigsäuremethylester zutropfen. (Analog verläuft die Kondensation mit Äthylester; das gebildete Prod. zeigt Kp<sub>16</sub> 145—152°.) Als Nebenprod. entsteht Fumarsäuredimethylester. Der gewonnene 4,5,5-Trimethyltricyclo-[0,1,3<sup>4,6</sup>,2]-octan-2-carbonsäuremethylester (II.) ist ein farbloses Öl von an Bornylen erinnerndem Geruch; Kp<sub>22</sub> 136—137° (ist noch etwas durch Fumarsäureester verunreinigt); [α]<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = -8,72°. — Liefert bei 8-stünd. Kochen mit methylalkoh. KOH (25%) die 4,5,5-Trimethyltricyclo-[0,1,3<sup>4,6</sup>,2]-octan-2-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>; farblose, schimmernde Blättchen aus einem sd. Gemisch von 1 A. + 3 W.; F. 137°; ll. in A., Ä., Aceton, unl. in Lg. und W. Entfärbt sodaalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in der Kälte nicht. — Ca-, Ba- und Pb-Salz, sowie Ag·C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> sind farblose, unl. Ndd. —



Amid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON, durch Eintragen des Chlorids in bei 0° gesättigtes NH<sub>3</sub>-Wasser; glänzende Nadelchen aus 30%ig. A., dann aus Lg.; F. 174°. — Durch Erhitzen der S. mit 4%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelangt man zur *trans*-1,2,3-Cyclopropan-tricarbonsäure, NH<sub>4</sub>-Salz, durch Einleiten von NH<sub>3</sub>-Gas in die absol.-äth. Lsg. der S.; Nadeln. — Ag<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, aus der Lsg. des NH<sub>4</sub>-Salzes durch AgNO<sub>3</sub>; weißer, lichtempfindlicher Nd. — Ca(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O, aus dem NH<sub>4</sub>-Salz durch CaCl<sub>2</sub>; verliert, lufttrocken in den Exsiccator gebracht, an Gewicht, ergänzt aber den Wassergehalt an der Luft wieder auf 8 Mol. Bei 200° entweicht das gesamte W. — Durch Einw. von Methylalkohol und HCl-Gas entsteht aus der S. deren Trimethylester; farblose Nadelchen aus Methylalkohol; F. 56—57°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2108—17. 12/7. [26/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOSE.

Martin Onslow Forster und David Cardwell, *Die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen*. Die Umwandlung des Diazocamphers durch CH<sub>3</sub>MgJ oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Campherchinonmethyl-, bezw. -phenylhydrazon könnte als der bisher beste Beweis für die THIELESche Formulierung der aliphatischen Diazoverbb. angesehen werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3336; C. 1912. I. 72), der gegenüber als Haupteinwand die für die heutigen Anschauungen ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse des fünfwertigen N bestehen bleiben, wenn nicht die Möglichkeit vorläge, daß die Hydrazone Isomerisationsprodd. unbeständiger, primär gebildeter Azoverbb. sind, die dann von der cyclischen Diazoförmel abzuleiten wären. Andererseits existiert aber ein vom Benzilphenylhydrazon verschiedenes Benzolazodesoxybenzoin, während Diazodesoxybenzoin mit CH<sub>3</sub>MgJ doch Benzilmethylhydrazon liefert. Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhält man allerdings nicht das Benzilphenylhydrazon, sondern eine rote Verb. C<sub>37</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>4</sub>, wahrscheinlich die Formazyverb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N:N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, die jedoch aus der Mg-Verb. des gesuchten Hydrazons nach folgendem Schema entstanden sein kann:



Experimentelles. Campherchinon- $\alpha$ -methylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O : N·NH·CH<sub>3</sub>, aus 3 g Diazocampher in 25 ccm Ä. bei Zusatz zu CH<sub>3</sub>MgJ (aus 5 g

CH<sub>3</sub>J in 50 ccm Ä. und 0,8 g Mg) und Zers. des Prod. mit Eis und NH<sub>4</sub>Cl; aus Campherchinon und Methylhydrazin in verd. A. bei 4-stdg. Schütteln und 12-stdg. Stehen bei 40°; farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 133–134°, ll. in organischen Fl. außer PAe.,  $[\alpha]_D^{20} = +367,5^\circ$  (0,2600 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.) sinkt in 5 Wochen auf 295,0°. — *Campherchinon-β-methylhydrason*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus der α-Form bei der Behandlung der Suspension in 10%ig. wss. KOH mit Wasserdampf, gelbliche Krystalle aus PAe., F. 46°, ll. in PAe.,  $[\alpha]_D^{20} = +295,9^\circ$  (0,2779 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.) sinkt in 4 Monaten auf 262,4°; ist die instabile Form. — *Campherchinon-α-phenylhydrason*, aus Diazocampher und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. — *Benzilmethylhydrason*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):N·NH·CH<sub>3</sub>, aus 3 g Diazodesoxybenzoin in 25 ccm Ä. bei Zusatz zu CH<sub>3</sub>MgJ (aus 5 g CH<sub>3</sub>J in 50 ccm Ä. und 0,8 g Mg) oder aus Benzil und Methylhydrazin in wss. A. bei 6-stdg. Kochen, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 138°, ll. in organischen Fl. außer PAe., unl. in W. — *Verb.* C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub> (Formazylyverb.), aus 3 g Diazodesoxybenzoin und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr (aus 5 g Brombenzol und 0,8 g Mg) beim Zersetzen des Prod. mit Eis und NH<sub>4</sub>Cl, rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 152°. — C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>·HCl, bräunliches Pulver aus Ä. durch HCl-Gas abgeschieden, wird bei ca. 140° dunkel und schm. bei 152° (Zers.); die gelbliche Lsg. in A. wird durch W. unter Abspaltung von HCl rot. — *Acetylderivat* C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O), aus Verb. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub> u. Acetanhydrid, gelber, amorpher Stoff, F. 99°, ll. in A., Bzl., Aceton, wl. in k. PAe. — *1,4-Diphenyl-1,2,3,5-tetrazol*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, aus Verb. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub> in A. und wss. FeCl<sub>3</sub> neben Benzoesäure, Krystalle aus PAe., F. 101,5–102°. — *2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, aus Verb. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub> bei 4-stdg. Kochen mit Hydroxylaminacetat in W., Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 191°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 861–70. Mai. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Thomas Martin Lowry und Walter Hamis Glover, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil XIV. *Aufeinanderfolgende Isomerisationen beim Camphercarbonsäureamid und Camphercarbonsäurepiperidid*. (Teil XIII: Journ. Chem. Soc. London 101. 1902; C. 1913. I. 270.) Die *Mutarotationszeitkurven des Amids und Piperidids der Camphercarbonsäure* sind komplizierter als die Gleichungen für zwei aufeinander folgende Vorgänge (Journ. Chem. Soc. London 97. 2634; C. 1911. I. 607) erwarten lassen. Man muß demnach mit wenigstens drei Isomerisationen rechnen, an denen mindestens vier Isomere beteiligt wären. Aus den Formeln dieser Stoffe können noch mehr dynamische Isomere abgeleitet werden. Besondere Schwierigkeiten bei diesen Unterss. liegen in der Gewinnung eines homogenen Ausgangsmaterials aus diesen komplexen Lsgg. u. in dem großen katalytischen Einfluß kleiner Mengen von Verunreinigungen, der sich nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Gestalt der Kurven erstreckt. — *Camphercarbonsäureamid*, Krystalle aus Essigester,  $[\alpha]_{5461}^{20} = -0,2^\circ$  (5 g in 100 ccm A.) nach 0,1 Stde. → +100,8° (Enddrehung). — *Camphercarbonsäurepiperidid*, Krystalle aus Essigester, nach dem Zerreiben mehrere Stdn. mit Heptan gewaschen,  $[\alpha]_{5461}^{20} = +23,5^\circ$  (5 g in 100 ccm Bzl.) nach 0,4 Stdn. — Durch Messung der *Änderung der Löslichkeit* der aus Essigester kristallisierten Stoffe in Heptan wurde gefunden, daß beim Amid 36%, beim Piperidid 45% der ursprünglichen Form nach der Auflösung erhalten bleiben. — Die Kurven sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 913–24. Mai. Westminster. 130 Horseferry Road.) FRANZ.

J. M. Crafts, *Fixpunkte der Thermometrie zwischen 100 und 400°*. *Dampfdrucke des Naphthalins, des Wassers und des Benzophenons*. 1. *Dampfdrucke des Naphthalins*. Das Naphthalin ist wegen seiner Beständigkeit und wegen der Möglichkeit, es leicht im reinsten Zustande zu erhalten, sehr geeignet, als thermo-

metrische Substanz zu dienen. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Krystallisation. Der hohe Grad der Unangreifbarkeit zeigte sich darin, daß eine Naphthalinprobe, die mehrere Monate gekocht worden war, fast denselben Kp. wie eine frische Probe aufwies. Es wurden dann die Dampfdrucke des Naphthalins bei verschiedenen Temp. mittels einer sorgfältigen Apparatur bestimmt, deren Einrichtung im Original nachzusehen ist. Die Temp. wurden mittels eines Stickstoffthermometers gemessen. Der Kp. des Naphthalins bei 760 mm war im Mittel 218,06°. Die Tensionen sind in folgender Tabelle enthalten:

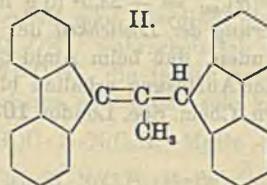
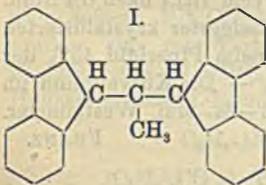
t	p	t	p	t	p	t	p
140°	87,37 mm	190°	385,49 mm	240°	1217,74 mm	290°	3064,63 mm
150°	121,00 „	200°	496,54 „	250°	1487,30 „	300°	3612,80 „
160°	165,45 „	210°	631,58 „	260°	1801,63 „		
170°	222,74 „	220°	794,18 „	270°	2165,81 „		
180°	295,21 „	230°	988,18 „	280°	2585,34 „		

Die Dampfdrucke lassen sich durch die Formel:

$$p = 62,816 + 2,059 (T - 130) + 0,038 169 (T - 130)^2 + 0,000 212 2 (T - 130)^3 + 0,000 001 264 (T - 130)^4$$

wiedergeben. (Journ. de Chim. physique 11. 429—77. 25/7. 1913. [Mai 1912.] Massachusetts Inst. of Technology. Boston.) MEYER.

**Rudolf Pummerer und Gustav Dorf Müller,** *Über einen gelben Kohlenwasserstoff der Fluorenreihe.* Beim Erhitzen von Fluoren mit Bleidioxyd und Natriumäthylat erhielten die Vff. eine geringe Menge eines gelben KW-stoffs, dessen Entstehung auf die intermediäre B. von Acetaldehyd aus dem Äthylat und darauf folgende Rk. des Aldehyds mit Fluoren zurückzuführen ist. Auch bei direkter Kondensation von Acetaldehyd mit Fluoren in Pyridinlsg. mit Hilfe von Na-Äthylat blieb die Ausbeute an KW-stoff schlecht, in absol. A. als Lösungsmittel entsteht er überhaupt nicht. Die besonders in Gegenwart von Aminen häufig beobachtete Reaktionsweise von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. einer Methylenverb. ist hier von einer Oxydation des primär entstehenden Prod. zum gelben KW-stoff begleitet. Tatsächlich ist das farblose Äthylidenbisfluoren (I), welches durch Reduktion des gelben Körpers erhalten wird, nicht nur gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich, sondern reagiert auch mit dem Luftsauerstoff beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln unter Rückbildung des gelben KW-stoffs. Das Dehydroäthylidenbisfluoren (II.) ist orange, also heller als Dibiphenylenäthen gefärbt, schon ganz verd. Lsgg. tingieren aber intensiv gelbgrün. Die Doppelbindung nimmt Brom nur sehr träge auf, mit Permanganat in Pyridinlsg. ist überhaupt keine Rk. zu beobachten. Die BAEYERSche Permanganatprobe auf Kohlenstoffdoppelbindungen



kann man im allgemeinen auch in neutraler Pyridinlsg. mit gutem Erfolg anwenden, besonders bei der Charakterisierung wl. Substanzen. — Dehydroäthylidenbisfluoren, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub> (II.); keilförmig abge-

schrägte Prismen (aus Benzol); färbt sich von 280° ab dunkler, ist bei 350° noch nicht geschmolzen; schm. bei höherer Temp. und destilliert anscheinend unzers.; zll. in h. Chlf., swl. in sd. Pyridin, Eg. und Xylol, kaum l. in A.; gibt mit Oleum

eine tiefblaue Färbung; liefert in Pyridin mit Zinkstaub u. Eg. *Äthylidenbisfluoren*,  $C_{28}H_{22}$  (I.); entsteht auch mit Pyridin und Na, wobei intermediär Blaufärbung auftritt; ll. Kristalle (aus Essigester); schm. nach vorheriger Gelbfärbung bei 262 bis 263°; der Schmelzfluß ist gelbbraun; mit Oleum entsteht eine rote Farbe, welche rasch in Grün übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2386—89. 26/7. [12/7.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.)

BLOCH.

J. Hämäläinen, *Synthetische  $\beta$ -Glucoside der Terpenalkohole. III.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 49. 398; 50. 209; C. 1913. I. 1604. 1925.) In Fortsetzung der früheren Studien werden die  $\beta$ -Glucoside von  $\alpha$ -Santenol und Camphenhydrat dargestellt. Experimentelles.  $\alpha$ -Santenoltetraacetyl- $\beta$ -glucosid,  $C_8H_{18}O \cdot C_6H_7O_5 \cdot (COCH_3)_4$ . Darst. aus 34 g  $\alpha$ -Santenol in absol.-äth. Lsg. durch 6tägiges Schütteln mit 20 g Acetobromglucose und 15 g frisch dargestelltem, vollkommen trockenem  $Ag_2CO_3$ . Ausbeute 6,5 g, gleich 28,5% der Theorie, auf angewandte Acetobromglucose berechnet. Lange, glänzende, ziemlich derbe Nadeln aus h. verd. A. F. 135,5—137° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf. u. Bzl., ll. in Essigester, zl. in Ä. u. Methylalkohol, wl. in A., swl. in kochendem W., unl. in PAe. —  $\alpha$ -Santenol- $\beta$ -glucosid,  $C_8H_{18}O \cdot C_6H_{11}O_5$ . Darst. aus dem Acetylglucosid durch Verseifen mit Baryt in alkoh. Lsg. bei 60°. Wasserfrei: Feine, farblose, sehr bitter schmeckende Nadeln, aus sd. Essigäther mit Lg. gefällt. F. 122,5—125,5° (korr.). Sll. in W., Methylalkohol u. A., ll. in Aceton, Chlf., Essigester u. Ä., swl. in Bzl., unl. in PAe. Wasserhaltig: Beim Verdunsten der wss. Lsg. feine, glänzende Nadeln. F. 96,5 bis 100° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = -44,63^\circ$  (0,1553 g der wasserfreien Substanz in absol. A. zu 8,7989 g gel.). Wird durch sd. Mineralsäuren u. durch *Emulsin* rasch hydrolysiert. — Camphenhydrattetraacetyl- $\beta$ -glucosid,  $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5 \cdot (COCH_3)_4$ . Darst. durch 12tägiges Schütteln von 38 g Camphenhydrat in absol.-äth. Lsg. mit portionsweise zugesetzten 25,5 g Acetobromglucose u. 17 g  $Ag_2CO_3$ . Ausbeute 5,2 g = 17,3% der Theorie. Lange, farblose, biegsame Nadeln aus h. verd. A. F. 115—117° (korr.). Sll. in Aceton, Chlf., Essigester u. Bzl., ll. in Ä., zl. in Methylalkohol, wl. in A., swl. in W., unl. in PAe. — Camphenhydrat- $\beta$ -glucosid,  $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5$ . Durch Verseifen der Acetylverb. mit Baryt in wss. alkoh. Lsg. bei 50—60°. Feine, farblose, biegsame, sehr bitter schmeckende Nadeln aus sd. Essigester mit Lg. gefällt. Sintert gegen 90° (korr.), F. 96,5—102,5° (korr.). Ll. in W., Aceton, Chlf., Essigester, Ä., Methylalkohol u. A., swl. in Bzl., unl. in PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -30,56^\circ$  (0,2326 g wasserfreier Substanz in absol. A. zu 8,7661 g gel.). Verd. Mineralsäuren spalten rasch, *Emulsin* langsamer. (Biochem. Ztschr. 53. 423—28. 24/7. [25/5.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

RIESSER.

Ewald Hessel, *Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile und Wirkungen der Strophantusdrogen.* Der Inhalt dieser Arbeit ist zum Teil früher (vgl. SIEBURG, S. 50) referiert. Nachzutragen ist folgendes. Die *g-Strophantinsäure* färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  beim Stehen an der Luft himbeerrot. Die nach der Spaltung der Strophantinsäuren mit 1%ig. HCl oder  $H_2SO_4$  resultierende unl., schwarzbraune M. ist nach der KOBERTSchen Nomenklatur als *Strophantussäure-Anfangssapogenin* zu bezeichnen. Dieses wirkt stärker hämolytisch als die Muttersubstanz. — Das Rohprod. des *g-strophantinsäuren Na* (GÜSTROW) enthält eine Substanz beigemischt, welche auch durch Lösen mit A. und Fälln. mit Ä. nicht abgetrennt wird, u. die hämolytische Wrkg. des Präparats annulliert. Es ist möglich, daß ein lockeres Cholesterid vorliegt; beim Reinigen über die Pb- oder Ba-Verb. wird das Cholesterin zum Teil abgespalten und die hämolytische Kraft sichtbar. k- und h-Strophantinsäure wirken stärker hämolytisch als die *g-Strophantinsäure*. Das mehrfach gereinigte *g-strophantinsäure Na* ist nach den Verss. an Fischen, Fröschen, Kaninchen

u. Katzen relativ ungiftig. Bei intravenöser Injektion war weder eine Herz-, noch Blutdruckwrkg. nachweisbar. Trotz dieser Ungiftigkeit wird es für möglich erachtet, daß eine Beimengung von Strophantinsäure die Wrkg. von Strophantin modifizieren und ihm z. B. diuretische Eigenschaften verleihen kann, welche es von sich aus nicht besitzt.

Im Gegensatz zu den Saponinen geben die *Strophantine* bei hydrolytischer Spaltung hämolytische unwirksame Aglykone, die *Strophantine*. Die *Strophantine* lassen sich nur schwierig vollständig spalten. Auch die fermentative Hydrolyse durch Pankreatin (vgl. HOLSTE, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 323; C. 1902. II. 536) erfolgt nur bei längerer Einw. in merklichem Grade. Am meisten herabgesetzt wird die Wrkg. des krystallinischen k-Strophantins (GÜSTROW), am wenigsten die des g-Strophantins (GÜSTROW) u. des k-Strophantins (BÖHRINGER). (Sitzungsber. Abhandlg. der naturf. Ges. Rostock [2] 5. 43 Seiten. Sep. v. Vf. Rostock. Inst. für Pharmakol. u. physiol. Chem.)

GUGGENHEIM.

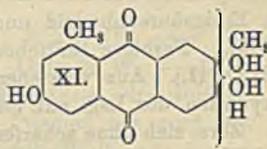
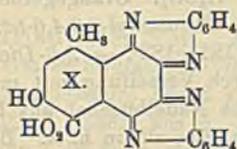
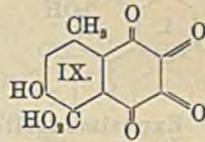
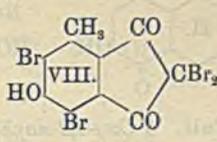
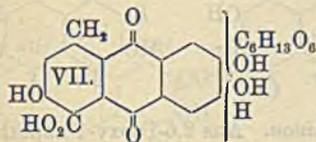
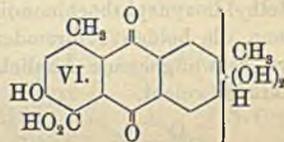
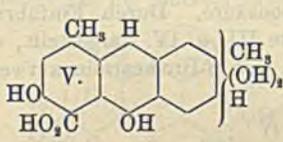
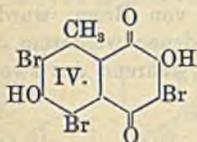
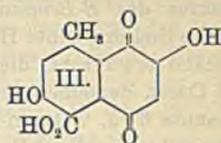
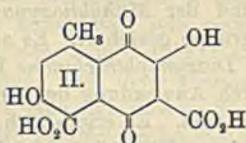
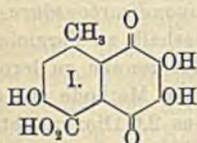
Otto Dimroth, I. *Über die Carminsäure*. Die chemische Natur des *Cochenillefarbstoffes* ist noch unbekannt. Vf. hat gleichzeitig das Studium dieses Farbstoffes und der beiden anderen Insektenfarbstoffe, des *Kermesfarbstoffes* und der *Laccainsäure* (des Farbstoffes des *Stocklacks*) unternommen. Die Konstitution des *Kermesfarbstoffes* konnte im wesentlichen sichergestellt, die der *Carminsäure* wenigstens teilweise aufgeklärt werden. Bemerkenswert und unerwartet ist das Ergebnis, daß diese beiden tierischen Farbstoffe Anthrachinonderivate sind. Nicht so weit gediehen ist die Erforschung der *Laccainsäure*, doch ergab sich ihre Analogie mit der *Carminsäure* und der *Kermessäure*. Vf. hat bereits die Oxydation der *Carminsäure* zum *Carminazarin* beschrieben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1612; C. 1909. I. 1877) und dessen Konstitution (I.) gezeigt. Er konnte jetzt als Zwischenprod. dieser Oxydation die *8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3,5-dicarbonensäure* (II.) isolieren, die leicht  $\text{CO}_2$  abspaltet und die Monocarbonensäure III. liefert. Die Konstitution des  $\beta$ -*Bromcarmins* konnte entsprechend der Formel IV. aufgeklärt werden.

Vf. hat dann das aus der *Carminsäure* durch Kalischmelze entstehende *Coccinin* untersucht. Dasselbe liefert in alkalischer Lsg. durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft einen als *Coccinon* bezeichneten Farbstoff, der bei weiterer Oxydation die schon bekannte *Cochenillesäure* (1-Methyl-3-oxymethyl-4,5,6-tricarbonensäure) liefert. Danach muß das *Coccinin* die Konstitution V. und das *Coccinon* die Konstitution VI. haben. Aus dem *Coccinon* läßt sich  $\text{CO}_2$  abspalten, und es entsteht ein Dimethyltrioxyanthrachinon (XI.), das als *Decarboxycoccinon* bezeichnet wird.

Bei der Zinkstaubdestillation der *Carminsäure* entstehen Anthracen und  $\alpha$ -Methylanthracen u. wahrscheinlich auch noch andere Homologe des Anthracens. Außerdem wird die *Carminsäure* beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter B. einer farblosen Substanz und vermutlich einer *Methyltrioxyanthrachinoncarbonensäure* aufgespalten. Nach den vorliegenden Resultaten kann nicht mehr daran gezweifelt werden, daß die *Carminsäure* zu den Anthrachinonfarbstoffen gehört. Als ihre Strukturformel kann vorläufig der Ausdruck VII. gelten, in dem die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6$  vielleicht ein aliphatischer Rest ist.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von B. Kerkovius, A. Weuringh und L. Holch. *Carminsäure* (VII). Darst. aus *Cochenille* durch Fällen des wss. Extrakts mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Zers. des Bleilacks mit methylalkoh. Schwefelsäure. Nadelchen aus Methylalkohol. Liefert bei der Oxydation mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd *8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3,5-dicarbonensäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$  (II.). Die freie S. entsteht aus dem Na-Salz nur durch einen großen Überschuß von Salzsäure. Hellgelbes, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver; zwl. in k. W. — Trinatriumsalz,  $\text{Na}_3\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Aus der alkal. Lsg. mit A.

Orangefarbige Nadeln; ll. in W. mit roter Farbe. — Saures Natriumsalz,  $\text{Na}_2\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_8$ ,  $\text{NaC}_{18}\text{H}_7\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus der alkal. Lsg. mit Essigsäure gefällt. Bräunlichgelbe, wetzsteinförmige Krystalle; wl. in W. Die S. liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Carminazarin* (I.) (l. c.). — *8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-5-carbonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6$  (III.). Aus der vorstehenden Dicarbonsäure beim Erhitzen in W. Braungelbe Nadeln aus W.; ll. in A. u. h. W., wl. in k. W., unl. in Bzl. Mit roter Farbe l. in Alkali. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_8\text{O}_6$ . Citronengelbe Nadelchen aus der alkal. Lsg. mit Essigsäure; zwl. in W. —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6$ . Orangerote, sternförmig gruppierte Spieße aus verd. A.; ll. in W. Die S. liefert mit Brom bei Ggw. von W.  $\alpha$ -*Bromcarmin* (VIII.), in wasserfreiem Eg. dagegen *Monobrommethylidioxynaphthochinon-carbonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{Br}$ . Gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln. F. 240–244°; ll. in h. W. mit rotgelber Farbe. Liefert in wss. Lsg. mit Brom  $\alpha$ -*Bromcarmin*, in absol. Methylalkohol dagegen  $\beta$ -*Bromcarmin* (IV.). Das aus *Carminazarin* durch Oxydation entstehende *Carminazarinchinon* (IX.) (l. c.) liefert mit *o*-Phenylendiamin ein *Diphenazin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$  (X.). Kugelförmige Aggregate gelber Nadeln; swl. in allen organischen Lösungsmitteln. Bildet mit NaOH oder KOH rotbraune, wl. Salze. — *Monacetylverb.* des Diphenazins,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ . Hellgelbe Krystalle. Bildet mit NaOH ein wl. Salz.

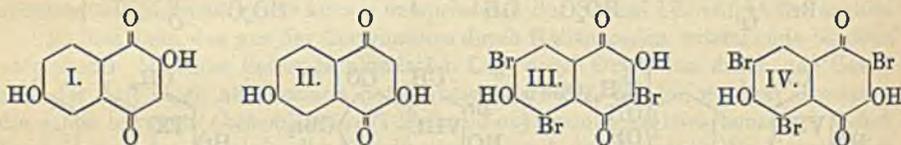


*Coccinin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (V.). Aus *Carminnaccarat* durch Schmelzen mit KOH. Krystalle aus Aceton + 10% W. — *Tetraacetylcoccinin*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ . Gelbliche Krystalle aus Eg. F. 242–244°. Wird durch Alkali leicht verseift. — *Coccinon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (VI.). Aus *Coccinin* in alkal. Lsg. beim Durchleiten von Luft. Dunkelbraune, metallglänzende Aggregate von Stäbchen aus Essigester; wl. in den meisten Lösungsmitteln, zll. in wasserhaltigem A. Zers. sich bei ca. 250° ohne scharfen F. Violett l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auf Zusatz von Borsäure wird die Lsg. blau. Blutrot l. in Natriumbicarbonat, bei Zusatz von Alkali violettrot. —  $\text{Ba}_2\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_7$ . Blauvioletter Nd.; swl. in W. —  $2\text{BaC}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ . Flimmernde Blättchen. — *Triacetylcoccinon*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ . Orangerote Stäbchen aus Methylalkohol. F. 210°;

zwl. in A., ll. in Eg. Wird durch Alkali leicht verseift. Coccinon liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali *Cocherillesäure* und eine zweite, nicht untersuchte S. — *Decarboxycoccinon*,  $C_{16}H_{12}O_5$  (XI). Aus Coccinon mit verd.  $H_2SO_4$  beim Erhitzen auf  $170^\circ$ . Rotbraune Kryställchen aus wasserhaltigem Pyridin; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Purpurrot l. in Alkali.

Carminsäure liefert beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  *Methyltrioxyanthrachinon-carbonsäure*,  $C_{16}H_{10}O_7$ . Rote Nadeln aus 80%ig. A.; swl. in h. W., l. in Ä. und Essigester mit gelbgrüner Fluorescenz, l. in Bicarbonat und Natronlauge. Blaustichig rot l. in konz.  $H_2SO_4$ , bei Zusatz von Borsäure wird die Farbe röter. F.  $305^\circ$ . Sublimiert über  $290^\circ$  unter  $CO_2$ -Abspaltung. — *Methyltrioxyanthrachinon*,  $C_{15}H_{10}O_6$ . Aus vorstehender S. mit W. bei  $240^\circ$ . Ziegelrote Nadeln aus Eg. Purpurrot l. in NaOH, purpurnviolett in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt gebeizte Baumwolle nur schwach an. Bei der Zinkstaubdestillation liefert Carminsäure Anthracen und  $\alpha$ -Methylanthracen. (LIEBIGS Ann. 399. 1—35. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Otto Dimroth und Berthold Kerkovius, II. Über das 2,6- und das 2,7-Dioxy-1,4-naphthochinon. Nach den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit war die Struktur des  $\beta$ -Bromcarmins und der *Methylidioxy-naphthochinondicarbonsäure* bis auf die Stellung einer Hydroxylgruppe gesichert. Es schien deshalb zu Vergleichszwecken erwünscht, die beiden *Dioxy-naphthochinone* I. und II. kennen zu lernen. Die Darst. derselben gelang durch Anwendung der THIELESchen Methode auf das bekannte 6- u. 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon. Es ergab sich, daß das 2,6-Dioxy-naphthochinon (I.) dieselben Farbrkk. zeigt, wie die im vorstehenden Referat beschriebene *Methylidioxy-naphthochinondicarbonsäure*. Durch Einführung von Brom wurden dann die beiden Tribromderivate III. u. IV. dargestellt, von denen wiederum das erstere weitgehende Ähnlichkeit mit  $\beta$ -Bromcarmin aufweist, während das zweite stark abweicht.

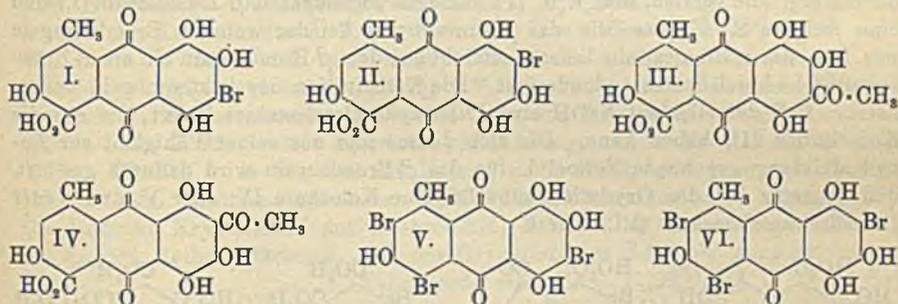


Experimenteller Teil. *6-Oxy-1,2-naphthochinon*. Aus 2,6-Dioxy-1-naphthylamin durch Oxydation mit Natriumbichromat und  $H_2SO_4$ . Orangegelbe Krystalle. Liefert mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  *Tetraacetyl-1,3,4,6-tetraoxy-naphthalin*,  $C_{18}H_{16}O_8$ . Farblose Blättchen aus Eg., F.  $181-182^\circ$ . — *2,6-Dioxy-naphthochinon*,  $C_{10}H_6O_4$  (I). Aus vorstehender Verb. durch Verseifung mit methylalkoh. KOH u. Oxydation der Lsg. mit Sauerstoff. Gelbe Nadelbüschel aus Eg., Spieße aus Aceton. Zers. sich ohne scharfen F., zwl. in h. Eg., zll. in h. A. Blutrot l. in Soda u. NaOH, braungelb in konz.  $H_2SO_4$ . — *Diacetyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon*,  $C_{14}H_{10}O_6$ . Gelbe Blättchen aus A. — *Dibrom-2,6-dioxy-naphthochinon*,  $C_{10}H_4O_4Br_2$ . Aus Dioxy-naphthochinon und Brom in sd. Eg. Gelbbraune Krystalle aus Eg., F.  $283-286^\circ$ . Blaustichig rot l. in Soda, braungelb in konz.  $H_2SO_4$ . Gibt im Methylalkohol mit Brom *Tribrom-2,6-dioxy-naphthochinon*,  $C_{10}H_2O_4Br_3$  (III). Gelbe Nadeln oder grünlichbraune, derbe Krystalle aus 80%ig. Eg., F.  $242^\circ$ . Rotbraun, l. in Soda und NaOH.

*7-Oxy-1,2-naphthochinon*. Aus 2,7-Dioxy-naphthalin über die Benzolazoverb. Liefert mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  *Tetraacetyl-1,2,4,7-tetraoxy-naphthalin*,  $C_{18}H_{16}O_8$ . Sternförmige Aggregate farbloser Spieße aus Xylol oder Lg., F.  $140-141^\circ$ . — *2,7-Dioxy-naphthochinon*,  $C_{10}H_6O_4$  (II). Aus vorstehender Verb.

durch Verseifung mit methylalkoh. KOH und Oxydation der Lsg. mit Sauerstoff. Orangefelbe Nadeln. Ockergelbe Büschel aus verd. A. oder Aceton. Zers. sich bei ca. 205–210° unter Dunkelfärbung, ohne zu schm. Carmoisinrot l. in NaOH und konz.  $H_2SO_4$ . Liefert mit Brom in Eg. *Tribrom-2,7-dioxynaphthochinon*,  $C_{10}H_6O_4Br_3$  (IV.). Hellgelbe Prismen aus Eg., F. 228–229°. Blaustichig rot l. in Soda u. NaOH, braunrot in konz.  $H_2SO_4$ . (LIEBIGS Ann. 399. 36–43. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Otto Dimroth und Wilhelm Scheurer, III. Über den Farbstoff des Kermes. Daß die *Kermessäure*, der Farbstoff der Kermesschildläuse, dieselben Spaltstücke (*Nitrococcussäure* und *Cochenillesäure*) liefert wie Carminsäure, hat DIMROTH schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1387; C. 1910. II. 84) mitgeteilt. Bei der Darst. des Farbstoffs fanden die Vf. jetzt, daß die rohe Kermessäure noch einen zweiten, als *Flavokermessäure* bezeichneten Farbstoff enthält, der jedoch nicht eingehend untersucht wurde. Kermessäure liefert bei der Bromierung in 50%ig. Eg., ebenso wie die Carminsäure,  $\alpha$ -Bromcarmin, in wasserfreiem Eg. dagegen eine Verb.  $C_{16}H_9O_6Br$ , die als *Monobromcoccin* bezeichnet wird, und die nach ihrem ganzen Verhalten entsprechend den Formeln I. und II., zwischen denen sich jetzt noch nicht entscheiden läßt, konstituiert sein muß. Da bei der Darst. des Bromcoccins das Brom an Stelle einer Gruppe  $C_2H_5O$  eingetreten ist, und die Kermessäure keine Aldehydnatur zeigt, muß diese Gruppe eine Acetylgruppe sein. Danach besitzt die *Kermessäure* eine der beiden Strukturformeln III. oder IV. Die Zugehörigkeit der Kermessäure zu den Anthrachinonderivaten ergibt sich auch aus der B. von  $\alpha$ -Methylanthracen bei der Zinkstaubdest.

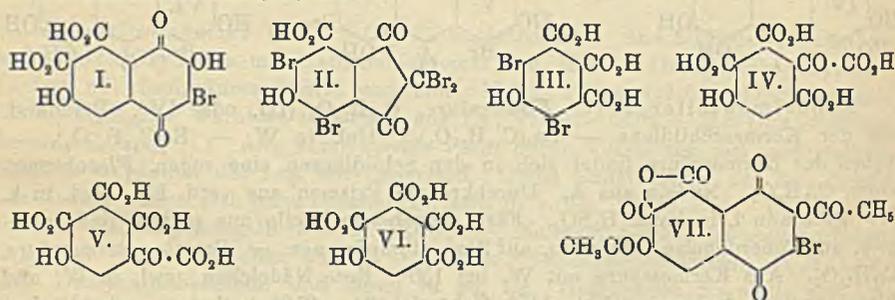


Experimenteller Teil. *Kermessäure*,  $C_{18}H_{13}O_9$  (III. oder IV.). Reindarst. aus der Kermesschildlaus. —  $Ba_5(C_{18}H_{11}O_9)_2$ . Unl. in W. —  $Ba(C_{18}H_{11}O_9)_2$ . — Neben der Kermessäure findet sich in den Schildläusen eine sogen. *Flavokermessäure*,  $C_{18}H_8O_6$ . Nadeln aus A. Durchkreuzte Prismen aus verd. Eg. Swl. in k. W. Rotbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt ungebeizte Wolle aus saurem Bade goldgelb, auf Tonerdebeize fahlbraun, auf Zinn stumpforange. — *Decarboxykermessäure*,  $C_{17}H_{12}O_7$ . Aus Kermessäure mit W. bei 150°. Rote Nadelchen, swl. in W. und Bicarbonatlg. Sublimiert über 150°, färbt sich über 250° dunkel u. verkohlt ohne zu schm. Färbt gebeizte Wolle u. Baumwolle ebenso wie Kermessäure. — *Monobromcoccin*,  $C_{16}H_9O_6Br$  (I. oder II.). Aus Kermessäure und Brom in Eg. Rote Prismen mit 2 Mol. Eg. aus Eg., Nadeln aus verd. A. Kirschrot l. in Bicarbonat, rosenrot in konz.  $H_2SO_4$ , bei Zusatz von Borsäure blauviolett. F. 259–260°. —  $KC_{16}H_9O_6Br$ ,  $C_{16}H_9O_6Br$ . — Braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Tetraacetylverb.*  $C_{16}H_5O_8Br(CO \cdot CH_3)_4$ . Gelbe Krystalle aus Eg. Gelb l. in Natriumbicarbonat. Monobromcoccin liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Cochenillesäure. — *Tribromcoccin*,  $C_{15}H_7O_6Br_3$  (V. oder VI.). Aus Monobromcoccin oder aus

Kermessäure durch Bromierung in methylalkoh. Lsg. Rote Nadeln aus Eg. F. 245 bis 248° unter Zers., unl. in W., wl. in Eg., ll. in A. Blaustichigrot l. in Natronlauge. Die alkal. Lsg. wird an der Luft entfärbt. Rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ , bei Zusatz von Borsäure tiefblau. Liefert mit überschüssigem Brom ein gelbes, zersetzliches Additionsprod. — *Tetraacetylverb.*  $C_{16}H_3O_8Br_3(COCH_3)_4$ . Grünlichgelbe Nadelchen aus Eg. F. 223°, unl. in Bicarbonat. Tribromcoccin liefert mit rauchender Salpetersäure Nitrococciussäure. Bei der Darst. des Tribromcocciins entsteht als Nebenprod. eine *Verb.*  $C_{16}H_3O_8Br_4$ . Gelbe, radial angeordnete Nadeln aus Eg. Himbeerrot l. in NaOH, rosenrot in konz.  $H_2SO_4$ . Kermessäure liefert bei der Zinkstaubdest.  $\alpha$ -Methylantracen und vermutlich Anthracen.

*Anhang: Das Wachs aus Kermes.* (Bearbeitet von A. E. Sherndal.) Das *Kermeswachs* erwies sich als *Cerotinsäurecerylester*,  $C_{52}H_{104}O_2$ . Weiße Blättchen mit Krystallchf. aus Chlf. F. 81°. (LIEBIGS Ann. 399. 43—61. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Otto Dimroth und Stephan Goldschmidt, IV. *Über den Farbstoff des Stocklacks.* Der früher als Cochenilleersatz unter dem Namen *Lac-dye* oder *Lac-lac* in den Handel kommende Farbstoff des für die Schellackfabrikation wichtigen Stocklacks oder Gummilacks ist, wie R. E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1285) nachgewiesen hat, mit der Carminsäure nicht identisch und wird als *Laccainsäure* bezeichnet. Dieselbe hat nicht die von SCHMIDT angenommene Zus.  $C_{16}H_{12}O_8$ , sondern die Zus.  $C_{20}H_{14}O_{10}$ . Sie liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd eine Verb.  $C_{18}H_{14}O_{11}$ , die als *Calainsäure* bezeichnet wird, dreibasisch und wahrscheinlich ein Naphthochinonderivat ist. Sie liefert mit Brom ein dem  $\beta$ -Bromcarmin (vgl. die vorsteh. Ref. I. u. II.) analoges sogenannten  $\beta$ -Bromlaccain (I.) und eine farblose S. Ebenso wie das  $\beta$ -Bromcarmin bei der weiteren Bromierung in wss. Lsg. das  $\alpha$ -Bromcarmin liefert, entsteht aus dem  $\beta$ -Bromlaccain ein als  $\alpha$ -Bromlaccain (II.) bezeichnetes Indonderivat. Die Konstitution des letzteren geht daraus hervor, daß dasselbe mit NaOH eine *Dibromphenolcarbonsäure* liefert, die nur die Konstitution III. haben kann. Die sich daraus und aus seiner Fähigkeit zur Anhydridbildung ergebende Formel I. für das  $\beta$ -Bromlaccain wird dadurch gestützt, daß letzteres bei der Oxydation zunächst eine Ketosäure IV. oder V. und weiter Phenoltetracarbonsäure (VI.) liefert.



**Experimenteller Teil.** *Laccainsäure*,  $C_{20}H_{14}O_{10}$  (nicht  $C_{16}H_{12}O_8$ , vgl. SCHMIDT, l. c.). Darst. Aus Stocklack durch Extraktion mit W. von 50°. Ziegelrote bis dunkelrote mkr. Rhomboeder aus 85%ig. Ameisensäure; zwl. in W., swl. in A. u. Eg. Bläht sich beim Erhitzen auf und verkohlt. —  $Na_2C_{20}H_{12}O_{11}$ ,  $NaC_{20}H_{13}O_{10}$ . Zu Sternen gruppierte Nadelchen. —  $Ba_2(C_{20}H_8O_{10})_2$ . Blauvioletter, in W. unl. Nd. — *Triacetylverb.*,  $C_{28}H_{20}O_{13} + C_3H_4O_2$ . Gelbe, mkr. konzentrisch vereinigte Nadelchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg. Rötet sich bei ca. 160°, F. ca. 176° zu einer roten Fl. Gelb l. in Natriumbicarbonat. *Laccainsäure* liefert bei der Reduktion mit

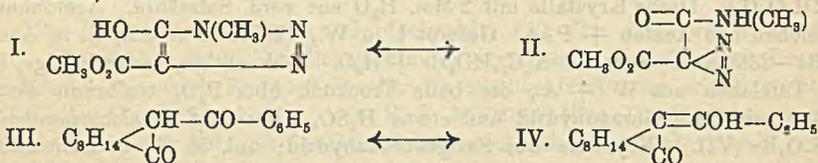
Zinkstaub und Ammoniak oder mit anderen Reduktionsmitteln eine *Verb.*  $C_{30}H_{16}O_9$ . Braungelbe Rhomboeder; braungelb l. in Alkali, gelb in konz.  $H_2SO_4$ . Die Lsgg. oxydieren sich an der Luft schnell. Liefert bei der Oxydation (am besten in ammoniakal. Lsg. mit Kupferchlorid u. HCl) einen *Farbstoff*,  $C_{30}H_{14}O_9$ . Rhomboeder aus Salzsäure. Braunrot l. in W., braunviolett in Alkali. Laccainsäure wird von verd. Salzsäure bei 160° nicht verändert.

*Calainsäure*,  $C_{18}H_{14}O_{11}$ . Aus Laccainsäure in alkal. Lsg. durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bei Ggw. von Manganchlorür. Gelbe, prismatische, ätherhaltige Krystalle aus Ä.; zu Büscheln vereinigte Nadeln mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  aus W. Die aus Ä. krystallisierte S. ist mit gelbroter Farbe ll. in W., die aus W. umkrystallisierte S. ist swl. in W., ll. in A. und Eg. Gelb l. in NaOH, schwach gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erwärmen grün. — Ba-Salz. Zu Büscheln vereinigte, wasserhaltige Nadeln. —  $Ag_2C_{18}H_{12}O_{11}$ . Rhomboeder aus W. Mit Brom und Eg. liefert Calainsäure neben einer *Verb.*  $C_{13}H_{10}O_6Br_2$  (s. unten)  $\beta$ -*Bromlaccain*,  $C_{13}H_6O_6Br$  +  $2H_2O$  (I.). Derbe Krystalle mit 2 Mol.  $H_2O$  aus verd. Salzsäure. Acetonhaltige Nadelchen aus Aceton + PAe. Gelbrot l. in W., tiefrot in Alkali, ll. in Aceton. F. 234—235° unter Zers. —  $K_4C_{18}HO_8Br$  +  $H_2O$ . Sechseckige, wasserhaltige, hellrote Täfelchen aus W. + A., die beim Trocknen über  $P_2O_5$  tiefbraun werden. Liefert mit Essigsäureanhydrid und etwas  $H_2SO_4$  *Diacetyl- $\beta$ -bromlaccainanhydrid*,  $C_{13}H_7O_6Br$  (VII.). Krystalle aus Essigsäureanhydrid; unl. in W. und Bicarbonat. Wird von Soda langsam verseift. —  $\alpha$ -*Bromlaccain*,  $C_{10}H_2O_6Br_4$  (II.). Aus  $\beta$ -*Bromlaccain* mit Brom und sd. W. Sternförmig gruppierte, farblose Nadelchen mit 1 Mol. Ä aus Ä.-PAe., ll. in A. u. Ä. Gelb l. in W., bei Zusatz von S. farblos. Die wss. Lsg. zers. Jodkalium. Verkohlt, ohne zu schm. Liefert mit Hypobromit oder Natronlauge *Dibromphenoltricarbonsäure*,  $C_9H_4O_7Br_2$  (III.). Würfelförmige, ätherhaltige Krystalle aus Ä.-PAe. Über 220° Dunkelfärbung, F. 257—258°; sll. in W., ll. in Ä. Läßt sich mit Phenolphthalein als vierbasisch titrieren. — *Oxytricarboxyphenylglyoxylsäure*,  $C_{11}H_6O_{10}$  (IV. oder V.). Aus  $\beta$ -*Bromlaccain* durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bei Ggw. von Ferrosulfat. Flache Tafeln aus Aceton-Chlf., F. 229,5—230° unter Anhydridbildung, unl. in Eg. und Ä., ll. in Eg. + W. Farblos l. in W., bei Alkalizusatz gelb.  $FeCl_3$  gibt braunrote Färbung. Liefert beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  *Phenoltetracarbonsäure*,  $C_{10}H_2O_9$  (VI.). Quadratische Kryställchen aus Aceton-Chlf., F. 212—214° unter Anhydridbildung.  $FeCl_3$  gibt Rotbraunfärbung. Bei der Oxydation des  $\beta$ -*Bromlaccain* entsteht als Nebenprod. eine *Verb.*  $C_{13}H_6O_6Br_2$  (VIII.). Krystalle aus Ä. + Chlf. + PAe., F. 188—190° unter Zers. — *Verb.*  $C_{13}H_{10}O_6Br_2$ . Aus Calainsäure mit Brom und Eg. neben  $\beta$ -*Bromlaccain*. Braungelbe Krystalle aus Aceton + W., swl. in W. u. trockenem Aceton. Sintert bei 201°, F. 208—209°. Schwefel-

gelb l. in Alkali, braungelb in  $H_2SO_4$ .  $FeCl_3$  gibt schmutzig rotviolette Färbung. Liefert ein Phenylhydrazon u. ein Semicarbazon *Methylesterhydrobromid*,  $C_{13}H_{12}O_6Br_2$ , HBr. Aus vorstehender *Verb.* mit methylalkoh. Bromwasserstoffsäure. Farblose Nadeln aus Eg. + Essigester, F. 133—134° unter Grünfärbung. Zers. sich schon bei 130°. Verliert an feuchter Luft HBr. Beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  oder bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkal. Lsg. liefert die *Verb.*  $C_{13}H_{10}O_6Br_2$  eine einbasische *Säure*  $C_{11}H_{10}O_6Br_2$ . Swl. in allen Lösungsmitteln, F. 245—246° unter Zers.  $FeCl_3$  gibt Violett färbung. (LIEBIGS Ann. 399. 62—90. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Otto Dimroth, V. Über intramolekulare Umlagerungen. (6. Abhandlung.) Der Einfluß des Lösungsmittels auf Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit. (Forts.

von LIEBIGS Ann. 377. 127; C. 1911. I. 154. 818.) Vf. hat früher den Satz experimentell begründet, daß die Gleichgewichtsverschiebung, welche ein chemisches System unter dem Einfluß des Mediums erleidet, nicht, wie man früher glaubte, aus irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels ableitbar ist, sondern in zahlenmäßiger Beziehung zu der Löslichkeit der reagierenden Moleküle steht. Die Löslichkeit eines Stoffes aber kann nicht einseitig von irgend einer physikalischen Konstante des Lösungsmittels allein abhängen, sondern beruht auf einer Wechselwrkg. zwischen gel. Stoff und Lösungsmittel. Um die Beziehung zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit experimentell festzustellen, hat Vf. eine möglichst einfache, monomolekulare Rk. studiert. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Löslichkeit wird dann durch die Gleichung ausgedrückt:  $C_A/C_B = L_A/L_B \cdot G$  ( $C_A$  und  $C_B$ : Konzentrationen im Gleichgewicht;  $L_A$  und  $L_B$ : Löslichkeiten von A und B; G: Konstante, die nicht vom Lösungsmittel beeinflusst wird).



Vf. hat jetzt die Isomerisation des *1-Methyl-5-oxotriazol-4-carbonsäuremethylesters* (I.) und des *Diazomalonestermethylamids* (II.) untersucht. In einer Reihe von Lösungsmitteln wurde die Lage des Gleichgewichts u. die Löslichkeiten bestimmt. Das Gleichgewicht wird durch die Natur des Lösungsmittels sehr stark verschoben, während die Konstante G keine wesentlichen Abweichungen zeigt. Um auch einen Fall von Keto-Enol-Desmotropie zu prüfen, wurde der *Benzoylcampher* (III.  $\longleftrightarrow$  IV.) untersucht, bei dem beide Isomeren leicht rein und krystallisiert darzustellen sind und sich nicht allzu schnell ineinander umlagern. Auch hier liegen die Differenzen in den Werten von G innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen.

Vf. geht dann näher auf die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Konstitution organischer Stoffe ein. Die im Original ausführlich dargelegten Überlegungen sprechen dafür, daß die Löslichkeit eine konstitutive Eigenschaft im dem Sinne ist, daß sich die Löslichkeit einer organischen Substanz in Faktoren zerlegen läßt, von denen jeder einer Atomgruppe zukommt, aus denen sich das Molekül zusammensetzt. Schwieriger ist die experimentelle Klarstellung der Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit. Hierzu dürfen nur Rkk. herangezogen werden, die katalytisch nicht nennenswert beeinflusst werden. Vf. hat schon früher (l. c.) bei der Umlagerung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters in das isomere Diazomalonesteranilid gefunden, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel sehr stark beeinflusst wird, und daß sie im wesentlichen umgekehrt proportional ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in dem betreffenden Medium. Jetzt hat Vf. auch die Umlagerungsgeschwindigkeit des *Methyloxytriazolcarbonsäuremethylesters* (I.) in das *Diazomalonestermethylamid* (II.) gemessen. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit nicht genau umgekehrt proportional der Löslichkeit ist. Die Löslichkeit ist also derjenige Faktor, der im wesentlichen die Geschwindigkeit bedingt; daneben machen sich auch noch andere Einflüsse in untergeordneter Weise geltend. Wahrscheinlich ist diese spezifische Wirkung der Natur des Lösungsmittels als katalytischer Einfluß aufzufassen.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von F. A. Mason.) Gleichgewicht

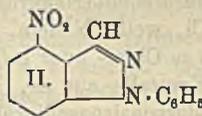
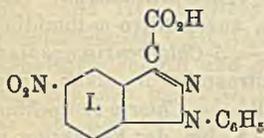
zwischen *Methyl-5-oxotriazolcarbonsäuremethylester* (I.) und *Diazomalonmethyramid-säuremethylester* (II.). Die Dissoziationskonstante des Methyloxytriazolcarbonsäureesters ist  $K = 2,8 \cdot 10^{-3}$ . Es wurde der Einfluß der Konzentration auf das Gleichgewicht und die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Ebenso wurde das Gleichgewicht zwischen *Enol-* und *Keto-Benzoylcampher* (III. und IV.) untersucht, sowie für beide Paare von Isomeren die Umlagerungsgeschwindigkeit. Das Resultat ist im allgemeinen Teil besprochen. Die im Original in Tabellen zusammengestellten Zahlenwerte lassen sich im Referat nicht wiedergeben. (LIEBIGS Ann. 399. 91—119. 22/7. [23/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

Hans Einbeck, *Chemie der heterocyclischen Verbindungen*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 43 bis 56. 1/8.)

BLOCH.

Siegmond Reich und Georges Gaigailian, *Über Ringschließung unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern*. Wie V. MEYER (vgl. u. a. DITTRICH, MEYER, LIEBIGS Ann. 264. 129; C. 91. II. 622) gezeigt hat, bildet das Phenylhydrazon des 2,4-Dinitrophenylglyoxylsäureesters,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C(=O) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , in alkoh. Lsg. auf Zusatz von KOH zunächst das blaue K-Salz,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C(=O) : N \cdot NK \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , das dann seine blaue Farbe verliert und unter Verseifung der Estergruppe und Abspaltung der einen  $NO_2$ -Gruppe in die Nitrophenylisindazolcarbonsäure (I.) übergeht. Ein analoges Verhalten zeigt das Phenylhydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds. Seine rote, alkoh. Lsg. färbt sich mit KOH zunächst blau unter B. des K-Salzes,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot NK \cdot C_6H_5$ , und scheidet dann das 1-Phenyl-7-nitroisindazol (II.) aus. Substituierte Phenylhydrazone des Aldehyds, seine Naphthylhydrazone und sein Benzylhydrazon geben die entsprechenden Isindazolderivate. Bei den N-substituierten Phenylhydrazonen des Aldehyds, wie dem Methylphenylhydrazon und dem Benzylphenylhydrazon bleibt die Rk. aus, ebenso bei den Hydrazonen des 2,4-Dinitro- u. des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds. Die Nitrogruppe der Phenylnitroisindazole läßt sich nicht reduzieren.

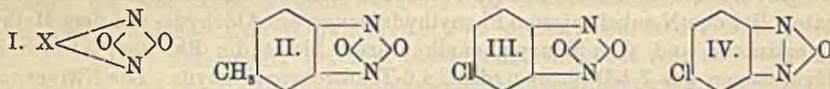


1-Phenyl-7-nitroisindazol (Formel II.) Aus 2,6-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon in A. mittels wss. KOH neben  $NaNO_2$ . Gelbe Nadeln aus A.,

F. 165°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf., fast unl. in Lg. — 2,6-Dinitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . Aus 2,6-Dinitrobenzaldehyd in A. mittels essigsäurem Phenylhydrazin. Rote Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 176° (Zers.); sl. in A. u. Ä., ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Lg. — 1-p-Bromphenyl-7-nitroisindazol,  $C_{18}H_{15}O_3N_3Br$ . Gelbe Krystalle aus A., F. 183° (Zers.), wl. in Lg., sonst ll. — 2,6-Dinitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{15}O_6N_6$ . Rotbraune Krystalle aus Aceton, F. 207—209° (Zers.), swl. in Lg., wl. in A., Bzl., Chlf., Eg., zl. in Aceton, ll. in Nitrobenzol. — 1-p-Nitrophenyl-7-nitroisindazol,  $C_{18}H_{15}O_4N_4$ . Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol + A., F. 261°; unl. in Lg., swl. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf., zl. in Aceton, ll. in Nitrobenzol. — 2,6-Dinitrobenzaldehyd-o-nitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{15}O_6N_6$ . Braunrote Krystalle aus A., F. 220—221°, swl. in A., Ä., Lg., zl. in Bzl., Eg., Chlf., sl. in Pyridin. — 1-o-Nitrophenyl-7-nitroisindazol,  $C_{18}H_{15}O_4N_4$ . Aus dem o-Nitrophenylhydrazon in Pyridin mittels NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 162—163°; zl. in A., Bzl., Ä., Eg., wl. in Lg. — 2,6-Dinitrobenzaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_{17}H_{15}O_4N_4$ . Rote Krystalle, F. 205—206°; wl. in A., zl. in Bzl., Ä., Chlf., Eg., unl. in Lg. — 1- $\alpha$ -Naphthyl-7-nitroisindazol,  $C_{17}H_{15}O_3N_3$ . Gelbe Kry-

stalle aus A., F. 113—114°, wl. in Lg., sonst ll. — *2,6-Dinitrobenzaldehyd-β-naphthylhydrazon*. Rote Nadeln; F. 183—184° (Zers.), zl. in A., Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg., wl. in Lg. — *1-β-Naphthyl-7-nitroisindazol*. Gelbe Krystalle aus A., F. 152—153°; l. in A., Ä., ll. in Chlf., Bzl., Eg., swl. in Lg. — *2,6-Dinitrobenzaldehydbenzylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Citronengelbe Nadeln aus Eg. + W., F. 80°; ll. in A., Eg., CS<sub>2</sub>; sl. in Ä., Chlf., Bzl. — *1-Benzyl-7-nitroisindazol*. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 97 bis 98°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in PAe. — *2,6-Dinitrobenzaldehydmethylphenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Rotgelbe Nadeln aus A., F. 127°. — *2,6-Dinitrobenzaldehydphenylbenzylhydrazon*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Gelbe Nadeln aus A., F. 110°. — *2,6-Dinitrobenzaldehydsemicarbazon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Gelbes Krystallpulver, F. 207—208°; ll. in A., Eg., wl. in Ä., Chlf., unl. in Bzl., Lg.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkalien rot. — *2,6,2',6'-Tetranitrobenzalazin*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CH : N·N : C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus dem Aldehyd in A. mittels salzsauren Hydrazins u. Na-Acetat in W. Gelbliche Nadeln aus Aceton. F. 246—247°; wl. in A., Ä., Chlf., Lg., zl. in Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2380—86. 26/7. [5/7. Genf. Org. Lab. d. Univ.] SCHMIDT.

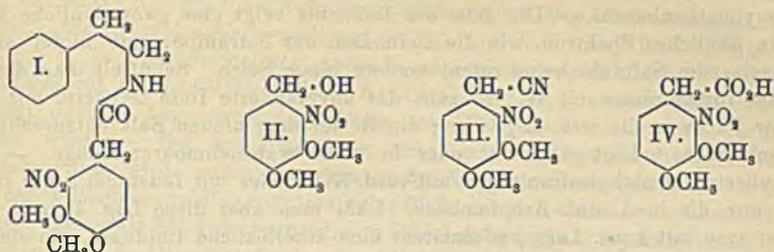
Arthur George Green und Frederick Maurice Rowe, *Die Konstitution der Oxadiazoloxyme (Furazanoxyme oder Dioximperoxyde)* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 2452; C. 1913. I. 1275.) m-Nitro-p-toluidin liefert bei der Oxydation mit NaOCl dasselbe 5-Methylbenzisooxadiazoloxym wie p-Nitro-m-toluidin; ebenso erhält man aus m- und p-Chlor-o-nitroanilin dasselbe Chlorbenzisooxadiazoloxym. Hiernach haben FORSTER und FIERZ recht, wenn sie den Dioximperoxyden eine symm. Formel geben, an deren Stelle jedoch I. vorgeschlagen wird, die aus einer chinoiden Zwischenstufe leicht abzuleiten ist, und die die chemischen Eigenschaften dieser Stoffe gut erklärt.



Experimentelles. *5-Methylbenzisooxadiazoloxym (Tolufurazanoxym, Tolu-furoxan, Dinitrosotoluol, o-Toluchinondioximperoxyd)* (II.), aus p-Nitro-m-toluidin in alkoh., alkal. Lsg. und NaOCl, weiße Nadeln, F. 97°. — *5-Chlorbenzisooxadiazoloxym*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (III.), aus m-Chlor- oder p-Chlor-o-nitroanilin in alkoh., alkal. Lsg. und NaOCl, gelbliche Krystalle aus A., F. 48°, ll. — *Chlor-o-benzochinondioxim*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 5-Chlorbenzisooxadiazoloxym in A. bei der Reduktion mit alkal. Hydroxylamin, braunes Krystallpulver, F. 123°. — *5-Chlorbenzisooxadiazol (Chlorbenzfurazan)*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ON<sub>2</sub>Cl (IV.), aus Chlorbenzochinondioxim in alkal. Lsg. bei der Dest. mit Dampf, weiße Nadeln, F. 44°; das Fehlen von Farbe und die Beständigkeit gegen Reduktion und Oxydation in dieser Körperklasse wird durch eine chinoiden Formel nicht richtig zum Ausdruck gebracht, die deshalb durch IV. ersetzt wird. (Journ. Chem. Soc. London 103. 897—901. Mai. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.) FRANZ.

Francis William Kay und Amé Pictet, *Versuche über die Synthese des Apomorphins*. Nach dem Gange der Glauconsynthese von GADAMER (Arch. der Pharm. 249. 680; C. 1912. I. 150) sollte man Apomorphindimethyläther aus Nitroveratryl-isochinolin erhalten, das selbst aus 2-Nitrohomoveratroyl-β-phenyläthylamin (I.) darzustellen wäre. Diese letztere Rk. konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da unter dem Einfluß der o-Nitrogruppe die Abspaltung von W. erschwert und abgelenkt wird, so daß jedenfalls kein Isochinolin entsteht. Die erforderliche 2-Nitrohomoveratrylsäure wurde aus 2-Nitroveratrylalkohol dargestellt, nachdem

die Nitrierung der Acetylhomovanillinsäure nicht das gewünschte Resultat erbracht hatte.

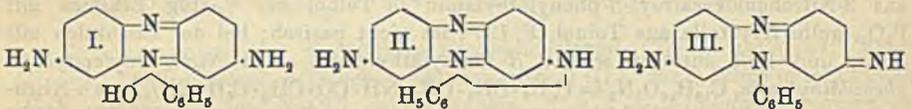


Experimentelles. *2-Nitroveratrylalkohol*,  $C_9H_{11}O_3N$  (II.), aus 10 g geschmolzenem 2-Nitroveratrumaldehyd bei 24-stdg. Schütteln mit einer Lsg. von 10 g KOH in 10 ccm W. und 10 ccm A., gelbe Nadeln aus Ä. + PAe., F. 68—69°, ll. in organischen Fll. außer PAe. — *2-Nitroveratrylchlorid*,  $C_9H_{10}O_4NCl$ , aus 2 g 2-Nitroveratrylalkohol in 10 ccm Bzl. und 2,1 g  $PCl_5$  bei 0° in 1 Stde., gelbe Blättchen aus Aceton, F. 58—59°. — *2-Nitrohomoveratronitril*,  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  (III.), aus 23 g 2-Nitroveratrylchlorid in 250 ccm A. und 12 g KCN in 20 ccm W. bei 4—6-stdg. Erhitzen im Wasserbade, farblose Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 68—69°; ll. in organischen Fll., merklich l. in h. W. — *2-Nitrohomoveratrumensäure*,  $C_{10}H_{11}O_6N$  (IV.), aus dem Nitril durch Umwandlung in das Iminomethylätherhydrochlorid und Hydrolyse desselben, gelbe Blättchen aus W., F. 146° nach dem Sintern bei ca. 143°, l. in organischen Fll., swl. in k. W. — *2-Nitrohomoveratroyl-β-phenyläthylamin*,  $C_{18}H_{20}O_5N_2$  (I.), aus dem mittels  $PCl_5$  in Chlf. aus 2-Nitrohomoveratrumensäure dargestellten Chlorid beim Schütteln mit β-Phenyläthylamin und wss. NaOH unter Kühlung, fast farblose Prismen aus Bzl. + PAe., F. ca. 86°, Krystalle aus Toluol, F. 98°. — *Verb.*  $C_{18}H_{19}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : CH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot NO_2(?)$ , aus 2-Nitrohomoveratroyl-β-phenyläthylamin in Toluol bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit  $P_2O_5$ , gelbe Krystalle aus Toluol, F. 129°, ist nicht basisch; bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  und HCl entsteht wieder β-Phenyläthylamin. — *o-Nitrophenylacetyl-β-phenyläthylamin*,  $C_{16}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus o-Nitrophenylacetylchlorid und β-Phenyläthylamin, farblose Krystalle, F. 97—99°, bleibt beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  in Xylol unverändert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 947—58. Mai. Liverpool. Univ. Organ. Lab. Genf. Univ. Organ. Chem. Lab.) FRANZ.

F. Kehrman, E. Havas und E. Grandmougin, *Über Farbbasen der Chinonimidfarbstoffe*. (I. Mitteilung.) Die Vf. haben Verss. angestellt, um das Verhalten der Basen der basischen Chinonimidfarbstoffe aufzuklären. Wenn man eine Safraninlg. mit Alkalien versetzt und mit Ä. übergießt, so färben sich beide Lsgg. gleichmäßig rot; sie enthalten trotzdem verschiedene Körper, da die wss. Lsg. das charakteristische Safraninspektrum zeigt, die äth. dagegen eine ganz verwaschene Verdunklung des grünen Feldes aufweist. Die alkylierten Safranine geben bei analoger Behandlung wss., in den Farbtönen der betreffenden Farbstoffe gefärbte Lsgg. (*Diäthylsafranin*: violett, *Tetraäthylsafranin*: fast blau), die die Spektre der Farbstoffe zeigen; die Farbe der äth. Lsgg. ist jedoch kaum verschieden von der der äth. Safraninlg. Da Ammoniumbasen in Ä. unl. sind, so handelt es sich hier um Iminbasen, die aus den Ammoniumbasen durch Wasserabspaltung entstanden sind. Schüttelt man die ätherische Lösung der Iminbase mit W., so wird sie teilweise hydratisiert und geht als Ammoniumbase mit der Farbe des ursprünglichen Salzes in die wss. Lsg. Die erhaltenen Azoniumbasen leiten den elektrischen Strom, fällen  $FeCl_3$  und haben das gleiche Spektrum wie die Salze. Man kann zu

diesen Basen auch durch Verwendung von feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  an Stelle von  $\text{KOH}$  gelangen. Ihre Beständigkeit ist im allgemeinen größer als die der entsprechenden Triphenylmethanbasen. — Die *Base des Indamins* zeigt eine ganz ähnliche Farbe und ein ähnliches Spektrum wie die Iminbasen der Safranine, nur bildet sie im Gegensatz zum Safranin keine roten, sondern blaue Salze. Schüttelt man die äth. Lsg. der Indaminbase mit W., so geht das unveränderte Imin teilweise mit gelbbrauner Farbe in die wss. Lsg. über; die B. der dem blauen Salz entsprechenden Ammoniumbase erfolgt gar nicht oder in kaum wahrnehmbarer Menge. — Das peralkylierte Tetraäthylsafranin gibt mit verd.  $\text{KOH}$  oder mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  in der Kälte nur die in Ä. unl. Azoniumbase. Läßt man aber diese Lsg. stehen, oder arbeitet man mit konz. Lsgg., so entsteht eine ätherlösliche Imidbase, die sich als identisch mit der Base des Triäthylsafranins erweist und durch Abspaltung einer Äthylgruppe aus der ursprünglichen Base entsteht. — Das *Lauthsche Violett* und seine Methyl-derivate zeigen das gleiche Verhalten wie die Safranine. Die nicht permethylierten Thiazine geben mit Alkalien leicht die ätherlöslichen Iminbasen, die eine ähnliche Farbe haben, wie die Indaminbase oder die Iminbasen der Safranine. Mit W. durchgeschüttelt, gehen diese Iminbasen in die Thioniumbasen über u. nehmen die für die Salze charakteristische blaue Farbe an. *Methylenblau* verhält sich dem Tetraäthylsafranin ähnlich, nur erfolgt die Abspaltung der Methylgruppe unter B. der Iminbase des *Trimethylthionins* (*Methylenazur*) viel schwieriger.

Die Farbstoffe der Safranin- und Thiazinreihe besitzen die ihnen von **KEHRMANN** zugeschriebene o-chinoide Struktur (I.), ebenso wie die ihnen entsprechenden, in Ä. unl. Azonium- und Thiazoniumbasen. Diese Basen gehen, wenn sie nicht peralkyliert sind, unter Wasserabspaltung leicht in die entsprechenden, in Ä. l. Iminbasen über, die aber wohl nicht als Anhydride mit o-chinoider Struktur (II.), sondern als p-chinoide Derivate (III.) aufzufassen sind. Durch W. werden sie unter Umlagerung zu den beständigen Azonium-, bezw. Thiazoniumbasen hydratisiert.



Ebenso erfolgt diese Umlagerung bei Säurezusatz zur Iminbase. Anders verhalten sich die peralkylierten Verb., bei denen die Azonium- oder Thioniumform sehr beständig ist. Umwandlung in eine Iminbase erfolgt nur unter Abspaltung einer Alkylgruppe, so daß die Iminbase des um ein Alkyl ärmeren Farbstoffes entsteht. — Ein weitgehender Unterschied zwischen den o-chinoiden u. p-chinoiden Formen besteht nicht; die beiden Formeln stellen gewissermaßen die Grenzzustände dar, zwischen denen die Verb. sich hin und her bewegen kann. Die Verb. wird unter bestimmten Verhältnissen eben der Form entsprechen, die sich als die günstigste erweist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2131—38. 12/7. [14/6.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ. Mülhausen i. E. Organ. Lab. d. Höheren Chemieschule.) SCHMIDT.

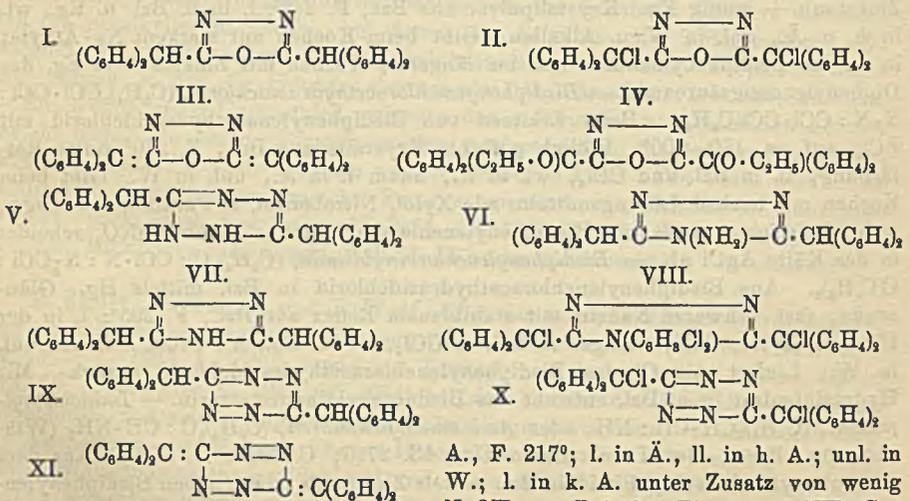
**R. Stollé, H. Münzel und F. Wolf, Über das Bisdiphenylacetylhydrazidchlorid und seine Umsetzungsprodukte.** Die von **STOLLÉ** u. **LAUX** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1127; C. 1911. I. 1629), sowie von **STOLLÉ** und **SCHMIDT** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3113. 3116; C. 1912. II. 2084) bei der Unters. des Bisdiphenylacetylhydrazidchlorids und seiner ringförmigen Abkömmlinge gemachten Beobachtungen über die Abspaltung von Halogen, bezw. Halogenwasserstoff in 1,6-Stellung wird für das Bisdiphenylacetylhydrazidchlorid und dessen Umsetzungsprodd. bestätigt. Bisdiphenylacetylhydrazidchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{N} : \text{N} : \text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , u. Bisfluorenyl-

furodiazol (I.) gehen beim Schmelzen oder Kochen in höher sd. Lösungsmitteln in die entsprechenden Azoverbb. über; *Bisfluorenyldihydro-tetrazin* (V.) wird beim Erhitzen mit Amylnitrit zu *Bis-3,6-diphenylenmethylen-3,6-dihydro-tetrazin* (I,2,4,5) (XI.) oxydiert. *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid*,  $(C_6H_4)_2C : CCl : N : N : CCl : C(C_6H_4)_2$ , lagert salpetrige S. in der 1,6-Stellung unter B. von *Bisdiphenylen-1-oxy-6-nitrosoacetylhydrazidchlorid*,  $(C_6H_4)_2C(OH) : CCl : N : N : CCl : C(NO)(C_6H_4)_2$ , an, das beim Erwärmen für sich oder in Lsg. unter Abspaltung von  $HNO_2$  in die Azoverbb. zurückverwandelt wird. — Bei der Umsetzung von *Bisdiphenylenacetylhydrazidchlorid* mit *Hydrazinhydrat* wird, wenn auch ein großer Überschub von letzterem verwendet wird, neben *Bisfluorenyldihydro-tetrazin* das *Bisfluorenyl-N-aminopyrro-diazol* erhalten, während bisher als Einwirkungsprod. von *Hydrazinhydrat* auf *Hydrazidchloride* stets das entsprechende *Dihydro-tetrazin* ausschließlich gewonnen wurde.

*Primäres Diphenylenessigsäurehydrazid*,  $(C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Aus *Diphenylenessigsäureäthylester* (1 Mol.) und *Hydrazinhydrat* ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) bei  $120^\circ$ . Nadeln aus A., F. oberhalb  $360^\circ$  (Zers.), unl. in W., wl. in Ä., ll. in h. A.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — *HCl-Salz*, Schuppen. — *Benzalverbindung*,  $C_{21}H_{16}ON_2$ . Aus dem *Hydrazid* in A. u. wenig Eg. mittels *Benzaldehyd*. Nadeln aus A., beginnt bei ca.  $250^\circ$  zu sintern, zeigt keinen scharfen F.; unl. in W., kaum l. in Ä.; zwl. in h. A. — *Acetonkondensationsprod.*,  $C_{17}H_{16}ON_2$ . Beim Kochen des *Hydrazids* mit *Aceton*. Nadeln aus A., schm. bei schnellem Erhitzen bei ca.  $200^\circ$ , worauf die Schmelze sehr bald wieder fest u. undurchsichtig wird; l. in A. u. Eg., wl. in Ä., unl. in W. — *Sekundäres symm. Diphenylenessigsäurehydrazid*,  $(C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_4)_2$ . Aus primärem *Diphenylenessigsäurehydrazid* *Diphenylenessigsäureäthylester* bei  $250^\circ$  oder aus *Diphenylenessigsäurechlorid* (2 Mol.) in Ä. mittels eines Gemisches von *Hydrazinhydrat* u. Ä. Nadeln aus *Nitrobenzol*, F.  $340^\circ$ ; meist unl., l. in h. A. auf Zusatz von Na-Äthylat oder NaOH. Diese Lsg. gibt mit  $CaClO$ -Lsg. eine schnell verschwindende, rotviolette Färbung. — *Bisdiphenylenacetylhydrazidchlorid*,  $(C_6H_4)_2CH \cdot CCl : N : N : CCl \cdot CH(C_6H_4)_2$ . Aus sekundärem symm. *Diphenylenessigsäurehydrazid* und  $PCl_5$  in sd. Bzl. oder sd.  $CCl_4$ . Krystalle aus Bzl., F. ca.  $192^\circ$  unter Rotfärbung; ll. in Bzl.,  $CCl_4$ , wl. in A., Ä., unl. in W. Beim Kochen mit *Xylol*, *Nitrobenzol* u. fl. Paraffin tritt intensive Rotfärbung auf. — *Bisdiphenylenbernsteinsäurenitril*,  $C_{23}H_{16}N_2$ . Aus dem *Hydrazidchlorid* in trockenem Bzl. mittels absol. alkoh. Na-Alkoholat, mittels  $NH_3$ -Gas, mittels  $HgO$  oder  $PbO$  oder mittels *Zinkstaub* + wenig Eg. Krystallpulver aus Bzl., F.  $242^\circ$ , l. in h. Bzl. u. Eg., wl. in A. u. Ä., unl. in W. u. Alkalien. Gibt beim Kochen mit starkem Na-Äthylat in A. das *Bisdiphenylenäthan* und bei längerem Kochen mit *Zinkstaub* u. Eg. das *Diphenylenessigsäureamid*. — *Bisdiphenylenchloracetylhydrazidchlorid*,  $(C_6H_4)_2CCl : CCl : N : N : CCl : CCl(C_6H_4)_2$ . Beim Erhitzen von *Bisdiphenylenacetylhydrazidchlorid* mit  $PCl_5$  auf ca.  $180-200^\circ$ . Rötlich gefärbte Krystalle aus Bzl., F.  $240^\circ$  unter Rotfärbung, ll. in Bzl. und  $CCl_4$ , wl. in A., kaum l. in Ä., unl. in W. Gibt beim Kochen mit hochsd. Lösungsmitteln, wie *Xylol*, *Nitrobenzol*, fl. Paraffin, rote Lsgg., wahrscheinlich unter B. von *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid*. Alkoh.  $AgNO_3$  scheidet in der Kälte  $AgCl$  ab. — *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid*,  $(C_6H_4)_2C : CCl : N : N : CCl : C(C_6H_4)_2$ . Aus *Bisdiphenylenchloracetylhydrazidchlorid* in Bzl. mittels  $Hg$ . Glänzende, fast schwarze Nadeln mit stahlblauem Reflex aus Bzl., F.  $295^\circ$ ; l. in der Hitze in *Xylol*, *Chlf.*, weniger in Bzl. u.  $CCl_4$ , wl. in Eg., A., kaum l. in Ä., unl. in W. Liefert mit  $Cl$  das *Bisdiphenylenchloracetylhydrazidchlorid* zurück. Mit *Hydrazinhydrat* in h. Bzl. entsteht das *Bisfluorenyldihydro-tetrazin*. — *Iminomethylfluoren*,  $(C_6H_4)_2CH \cdot CH : NH$ , oder *Aminomethylfluoren*,  $(C_6H_4)_2C : CH \cdot NH_2$  (WISLICENUS, RUSZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2719; C. 1910. II. 1611). Aus dem *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid* in Bzl. mittels *Zinkstaub* u. Eg. neben *Bisdiphenylenbernsteinsäurenitril*. F.  $148-149^\circ$ . Gibt mit  $H_2O_2$  in  $NH_3$  *Fluorenketon*. Reduziert

ammoniakalische Ag.-Lsg. in der Kälte. — *Bisdiphenylenbromacetylhydrazidchlorid*,  $(C_6H_4)_2CBr \cdot CCl : N \cdot N : CCl \cdot CBr(C_6H_4)_2$ . Aus *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid* in Bzl. mittels Br auf dem Wasserbade. Krystalle aus Bzl., F. ca. 245° unter Rotfärbung; ll. in Bzl. und Chlf., weniger l. in  $CCl_4$  u. A., kaum l. in Ä. Die Bzl.-Lsg. zeigt beim Schütteln mit Hg die charakteristische Rotfärbung der Azoverb., die auch beim Kochen mit Xylol etc. eintritt. — *Bisdiphenylen-1-oxy-6-nitrosoacetylhydrazidchlorid*,  $(C_6H_4)_2C(OH) \cdot CCl : N \cdot N : CCl \cdot C(NO)(C_6H_4)_2$ . Aus *Bisdiphenylenchlorvinylidiimid* in Bzl. mittels Eg. u. Amylnitrit. Nadeln aus Bzl. + wenig Amylnitrit u. Eg., F. ca. 145° unter Rotfärbung; l. in Bzl., Ä., A., unl. in W.

*Bisfluorenylfurodiazol* (I.). Aus *Bisdiphenylenacetylhydrazidchlorid* in Bzl. mittels  $POCl_3$  u.  $P_2O_5$  auf dem Wasserbade. Nadeln, schm. bei 223° unter Blaufärbung; l. in Bzl., wl. in A., kaum l. in Ä. Beim Erhitzen mit hochsd. Lösungsmitteln tritt Blaufärbung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet. — *Bisdiphenylenchlorcarbinfurodiazol* (II.). Aus *Bisfluorenylfurodiazol* in Bzl. mittels  $PCl_5$  auf dem Wasserbade oder aus sekundärem symm. *Diphenylenessigsäurehydrazid* mittels *Thionylchlorid*. Prismen aus Bzl., F. 227°; ll. in h. Bzl. u. h.  $CCl_4$ , weniger l. in A. und Ä., unl. in W. Die Lsgg. in hochsd. Lösungsmitteln färben sich beim Erwärmen tief blau. — *Bisdiphenylenmethyldihydrofurodiazol* (III.). Beim Schütteln einer Bzl.-Lsg. des *Bisdiphenylenchlorcarbinfurodiazols* mit Hg. Zart blau gefärbte M., beginnt oberhalb 100° sich blau zu färben; die Färbung wird mit steigender Temp. tiefer, um oberhalb 260° allmählich wieder abzublassen. Schm. nicht bis 360°. In h. Bzl. und h. Chlf. wl., in A., Ä. u. W. unl. Beim Erhitzen mit fl. Paraffin tritt intensive Blaufärbung ein, die sich bis zu einer Temp. von 270—280° hält und dann plötzlich anscheinend unter Gasentw. verschwindet. — *Bisdiphenylenäthoxycarbinfurodiazol* (IV.). Beim Kochen des *Bisdiphenylenchlorcarbinfurodiazols* mit A. Krystallpulver aus A., F. ca. 290° (Zers.), l. in A. und Bzl., weniger l. in Ä. — *Bisfluorenyldihydrotetrazin* (V.). Aus *Bisdiphenylenacetylhydrazidchlorid* und *Hydrazinhydrat* in sd. Bzl. neben *Bisfluorenyldihydrotetrazin*. Krystallpulver aus Bzl., F. 290°; ll. in h. Bzl., kaum l. in Ä., unl. in W. — *Bisfluorenyl-N-aminopyrrodiazol* (VI.). Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von *Bisfluorenyldihydrotetrazin* mit gesättigter, alkoh. HCl. Rechteckige Tafeln aus A., F. 285°; l. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. — *Bisfluorenylpyrrodiazol* (VII.). Aus *Bisfluorenyl-N-aminopyrrodiazol* in A. + alkoh. HCl mittels  $NaNO_2$ . Nadeln aus



A., F. 217°; l. in Ä., ll. in h. A.; unl. in W.; l. in k. A. unter Zusatz von wenig NaOH. — Bei der Einw. von  $NH_3$ -Gas

auf Bisdiphenylenacethydrizidchlorid entsteht Bisdiphenylenbernsteinsäurenitril. — *Bisfluorenyl-N-phenylpyrrodiazol*,  $C_{24}H_{23}N_3$ . Aus Bisdiphenylenacethydrizidchlorid und Anilin bei  $150^\circ$ . Schwach gelbliches Krystallpulver aus Bzl., F.  $270^\circ$ ; wl. in A., Ä.,  $CCl_4$ , leichter l. in Bzl. — *Bisdiphenylenchlorcarbin-N-dichlorphenylpyrrodiazol* (VIII.). Aus Bisfluorenyl-N-phenylpyrrodiazol in sd.  $CCl_4$  mittels Cl unter Belichtung mit der Quarzlampe. Krystallpulver aus Bzl., schm. oberhalb  $360^\circ$ ; wl. in h. Bzl., kaum l. in A. und Ä. Die Lsg. in geschm. Naphthalin färbt sich vorübergehend tiefblaugrün. — *Bisfluorenyltetrazin* (IX.). Aus Bisfluorenyldihydrotetrazin in Bzl. mittels Amylnitrit. Rosarote Nadeln aus Bzl., F.  $225^\circ$  (Zers.); wl. in Bzl., kaum l. in A. u. Ä. Regeneriert mit Zinkstaub u. Eg. die Dihydroverb. — *Bisdiphenylenchlormethyltetrazin* (X.). Aus Bisfluorenyltetrazin in sd.  $CCl_4$  mittels Cl unter Belichtung mit der Quarzlampe. Violettschwarze Nadeln aus Essigester, F.  $206^\circ$  (Zers.); ll. in Bzl., weniger l. in A. und Ä., unl. in W. — *Bisdiphenylenmethylendihydrotetrazin* (XI.). Aus Bisfluorenyldihydrotetrazin in sd. Bzl. mittels Amylnitrit oder aus Bisdiphenylenchlormethyltetrazin, bezw. Bisdiphenylenbrommethyltetrazin in Bzl. mittels Hg. Grüne, metallisch glänzende Blättchen aus Bzl., verpufft bei ca.  $240^\circ$ ; l. in Bzl., kaum l. in A. u. Ä. Zerfällt beim Erhitzen in N u. Bisdiphenylenbernsteinsäurenitril. — *Bisdiphenylenbrommethyltetrazin*,  $C_{28}H_{16}N_4Br_2$ . Aus Bisdiphenylenmethylendihydrotetrazin in Bzl. mittels Br. Rotviolett Krystallpulver aus Essigester + wenig Br; beginnt, mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, sich bei ca.  $260^\circ$  zu zers.; l. in Bzl., kaum l. in A. und Ä. Gibt in absol. A. mit Na-Äthylat Bisdiphenylenäthan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2339 bis 2352. 26/7. [1/7.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

A. M. Löwschin, „*Myelinformen*“ und *Chondriosomen*. Die von VIRCHOW u. anderen beschriebenen, als Myelinformen bezeichneten Emulsionsformen hat Vf. am *Lecithin* studiert und bei ihnen weitgehende Analogien mit den *Chondriosomen* beobachtet. Er hält es daher für nicht ausgeschlossen, daß die *Chondriosomen* bloße Emulsionsformen der myelinogenen Substanzen sind, die plastisches Material darstellen und sich bei den verschiedenen Prozessen der Zellentwicklung ganz passiv verhalten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 203—9. 29/5. [16/4.] Kiew. Botan. Inst. Univ.)

KEMPE.

Th. M. Porodko, *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen*. V. Mitteilung. *Das mikroskopische Aussehen der tropistisch gereizten Pflanzenwurzeln*. Seine früheren indirekt gezogenen Schlüsse über das Wesen der chemotropen, thermotropen u. traumatropen Erscheinungen an Pflanzenwurzeln (vgl. IV. Mitteilung Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 88; C. 1913. I. 2163 u. frühere) suchte Vf. auf dem direkten Wege der mkr. Unters. der entsprechend gereizten Wurzeln zu kontrollieren. Feinere morphologische Änderungen in dem tropistisch affizierten Plasma ließen sich nicht nachweisen. Mkr. sichtbare Änderungen im affizierten Wurzelteil kommen nur beim Traumatropismus zustande und sind immer mit dem Tode der betr. Zellen verbunden. In den Fällen der tropistischen Reizung, die keine mkr. sichtbaren Unterschiede zwischen den affizierten u. intakten Zellen erkennen lassen, dürfte zwar auch eine schwache Plasmakoagulation stattfinden. Diese bleibt aber eine innere u. bezieht sich lediglich auf die Erniedrigung des Dispersitätsgrades der plasmatischen Eiweißsole. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 248—56. 26/6. [22/5.] Odessa. Bot. Lab. der Univ.)

KEMPE.

E. Haselhoff und St. Werner, *Über die Veränderungen in der Zusammensetzung der Rotkleepflanzen in verschiedenen Wachstumsstadien*. Die Anbauversuche

der Vff. mit 4 Rotkleesorten ergänzen u. erweitern eine ältere Arbeit von DIETRICH (Landw. Ztschr. f. Kurhessen 10. 216), dessen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt wurden. Aus den Schlußfolgerungen der Vff. sei Folgendes hervorgehoben: Der Anteil der Blätter an der Erntetrockensubstanz ging mit dem Fortschreiten der Vegetation zurück, während der Anteil der Stengel entsprechend zunahm. — Bemerkenswerte Unterschiede der geprüften Rotkleesorten zeigten sich nicht in dem Gehalt an organischen Bestandteilen, wohl aber in dem Mineralstoffgehalt. — Die Blätter sind gegenüber den Stengeln durch einen höheren Gehalt an N-Substanz u. Rohfett ausgezeichnet, während die Stengel im Rohfasergehalt obenan stehen. — Mit dem Älterwerden der Kleepflanzen nimmt der  $\%$ ig. Gehalt an Rohprotein und damit parallel gehend an Reinprotein u. verdaulichem Eiweiß ab. Dasselbe gilt für das Rohfett u. die Mineralstoffe. Bei den N-freien Extraktstoffen treten solche Beziehungen nicht so deutlich hervor. Der Rohfasergehalt nimmt mit dem Fortschreiten der Vegetation zu.

Was die absoluten Mengen der einzelnen Bestandteile betrifft, so wird die meiste organische Substanz mit Beginn und in der Blüte von den Pflanzen produziert. Die Proteinbildung verläuft fast parallel mit der B. der organischen Substanz. Die Fettbildung findet hauptsächlich in den späteren Wachstumsstadien statt. Dasselbe gilt für die N-freien Extraktstoffe u. die Rohfaser. Die Aufnahme der Mineralstoffe ist in der Blütezeit fast abgeschlossen; danach erfolgt wieder eine Abnahme. — In den Blättern hat sich die B. der organischen Substanz zum größten Teil bis zur Blüte vollzogen; in den Stengeln erfolgt sie etwas langsamer. Im großen u. ganzen gilt dasselbe für Protein u. Fett. Die B. der N-freien Extraktstoffe ist in den Blättern bis zur Blüte der Pflanzen nahezu beendet; in den Stengeln dauert sie bis zur letzten Wachstumsperiode an. Dagegen ist die größte Menge an Rohfasern in den Stengeln z. T. schon in der Blütezeit erreicht, während sie in den Blättern bis zum Schluß der Vegetation anwächst. Die Aufnahme der Mineralstoffe ist in den Blättern u. Stengeln bis zur Blütezeit nahezu beendet. — Die organische Substanz ist in den jungen Pflanzen zum größeren Teil in den Blättern, in den älteren Pflanzen mehr in den älteren Stengeln u. gegen Ende der Blüte wieder mehr in den Blättern enthalten. N-Substanz und Fett befinden sich vorwiegend in den Blättern. Die N-freien Extraktstoffe und die Rohfaser sind in größter Menge in den jungen Pflanzen in den Blättern, in den späteren Wachstumsstadien dagegen in den Stengeln aufgespeichert. Dasselbe gilt für die Mineralstoffe im ganzen; CaO, MgO und  $P_2O_5$  sind hauptsächlich in den Blättern,  $K_2O$  dagegen mehr in den Stengeln enthalten. (Landw. Jahrb. 44. 651—80. 20/5. Harleshausen b. Cassel. Landw. Vers.-Station.)

KEMPE.

B. Stuber, *Über Blutlipoide und Phagocytose*. (Vgl. S. 161.) In Forts. der Studien über die Wrkg. des Cholesterins auf die Phagocytose wurde nunmehr der Einfluß der Cholesterinester bestimmt. Cholesterin-Palmitinsäureester wirkt in vitro wie am lebenden Tiere ähnlich hemmend auf die Phagocytose wie Cholesterin selbst. Die Herabsetzung beträgt 65—75%. Während aber die hemmende Wrkg. des Cholesterins durch Lecithin aufgehoben wird, bleibt diese Substanz ohne Wrkg. auf die durch den Ester bewirkte Hemmung der Phagocytose. Die Dauer der Palmitinsäureesterwrkg. am lebenden Tier konnte nicht bestimmt werden, da einige Stdn. nach der Injektion des Esters die Gerinnbarkeit des Blutes so außerordentlich stark erhöht war, daß das Blut durch kein Mittel am Gerinnen gehindert werden konnte. Diese bemerkenswerte Beschleunigung der Gerinnung tritt bei Anwendung von Ölsäure-Cholesterinester sofort ein, auch in vitro. Verss. mit diesem Ester wurden daher nur mit defibriniertem Blut in vitro angestellt. Sie ergaben ebenfalls Hemmung der Phagocytose, um ca. 55%, die durch Lecithin nicht ver-

hindert wird. *Cholesterylacetat* und *Cholesterylbenzoat* hemmen die Phagoeytose nicht; es ist somit die Hydroxylgruppe des Cholesterins als ein wesentlicher Faktor bei der Wrkg. auf die Leukocyten zu betrachten. — In der anschließenden Diskussion seiner bisherigen Resultate erörtert Vf. die Bedeutung der Befunde für die Theorie der Phagoeytose, insbesondere auch für die Lehre von den Opsoninen. (Biochem. Ztschr. 53. 493—500. 24/7. [14/6.] Freiburg i. Br. Med. Klinik.) RIESSER.

J. Auer und D. D. van Slyke, *Eiweißspaltprodukte und Anaphylaxie*. Nach VAUGHAN und WHEELER (Journ. of Infection Diseases 4. 476) wird die anaphylaktische Rk. durch giftige, proteolytische Spaltprodd. des reinjizierten oder des Körpereiwisses hervorgerufen. Es müßte also die tödliche Dosis dieser Prodd. in dem Organe sich finden lassen, das durch die anaphylaktischen Rk. seine Funktionsfähigkeit verliert und den Tod herbeiführt. Es gelang nun den Vff. nicht, mit der sehr empfindlichen Methode von VAN SLYKE (Journ. of Biol. Chem. 12. 275; C. 1912. II. 1239) Unterschiede im Aminostickstoffgehalt der Lungen von an akut aktiver Serumanaphylaxie verendeten Meerschweinchen gegenüber den Kontrolltieren nachzuweisen. Eine experimentelle Stütze für die hypothetische Rolle proteolytischer Abbauprodd. bei der Serumanaphylaxie des Meerschweinchens konnte also nicht erbracht werden. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 435—36. 12/7. [11/6.] Departments of Physiology and Pharmacology and of Chemistry. ROCKEFELLER Institute, New-York City.) FRANCK.

P. Nolf, *Beitrag zur Kenntnis der Hämolyse durch die Sera*. In Fortsetzung seiner Unterss. (S. 446) über die Hämolyse setzt Vf. seine Auffassung, daß die Hämolyse eine Koagulation ist entsprechend der Plasmakoagulierung durch thromboplastische Substanzen, im Gegensatz zu der von EHRlich und MORGENROTH auseinander. Einzelheiten und experimentelle Begründungen sind im Referat nicht wiederzugeben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 279—93. [5/4.]) FRANCK.

P. Nolf, *Beitrag zur Kenntnis der Hämolyse durch die Seren*. Vf. zeigt (vgl. vorsteh. Ref.), daß die unter dem Namen „BRANDsche Modifikation“ und „SACHS- und TERUCHische Erscheinung“ bekannten Prozesse der Serumhämolyse sich leicht durch seine Theorie erklären lassen. Einzelheiten und experimentelle Belege sind in Kürze nicht referierbar. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 475—96. [6/5.]) FRANCK.

Roland Victor Norris, *Die Hydrolyse des Glykogens durch diastatische Fermente. Vergleich der Darstellung von Glykogen verschiedener Herkunft*. Da das Verhalten von Glykogen verschiedener Herkunft gegenüber diastatischen Fermenten die Möglichkeit bot, die von mehreren Forschern (CREMER [Münch. med. Wchschr. 41. 525; C. 94. II. 245], HARDEN und YOUNG) beobachteten Unterschiede aufzuklären, hat Vf. die Einw. eines Pankreasextraktes vom Schwein auf Glykogen aus Hunde- und Kaninchenleber, sowie auf aus Austern u. aus Hefe hergestelltes Glykogen untersucht. Es wurden die allgemeinen Bedingungen der Hydrolyse untersucht, wie auch das Verhalten von Stärke gegenüber diastatischen Fermenten.

Das Hunde-, Kaninchen- und Austernglykogen wurde nach der bekannten PFLÜGERSchen Methode isoliert, während es aus der Hefe nach HARDEN u. YOUNG (Journ. Chem. Soc. London 101. 1928; C. 1913. I. 237) dargestellt wurde. Als Maß der fortschreitenden Hydrolyse wurde die Reduktionsfähigkeit nach bekannten Zeiten benutzt und auf Maltose berechnet. In einigen Fällen wurden auch die durch Alkohol fällbaren Körper (unverändertes Glykogen und höhere Dextrine) bestimmt.

Folgende Resultate wurden erhalten (nähere Einzelheiten sind aus den Tabellen des Originals zu ersehen): Zuerst schreitet die Hydrolyse mit großer Geschwindigkeit fort, da das Glykogen schnell in Dextrine verwandelt wird unter gleichzeitiger B. von Maltose. Der weitere Abbau dieser Dextrine erfolgt mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit und ist regelmäßig unvollständig. Das Temperatur-optimum der Hydrolyse lag für das angewandte Enzym bei 37°. Unterhalb dieser Temp. ist ein rapider Abfall zu beobachten, während zwischen 37 u. 50° derselbe weniger merkbar ist. Für Stärke lag das Temperaturoptimum unter Verwendung eines Enzyms gleicher Herkunft bei 46°. In Ggw. eines Glykogenüberschusses ist die umgesetzte Menge der Fermentkonzentration direkt proportional, und die Einw. verläuft linear. Bei geringen Fermentkonzentrationen verläuft die Rk. nicht zu Ende, der Grad der Hydrolyse wächst mit steigender Enzymkonzentration, doch nicht in gleichem Verhältnis. Die Konzentration der Glykogenslg. ist bei kleinen Konzentrationen von geringem Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit, die Prodd. der Hydrolyse wirken nur in geringem Maße hemmend. Geringe Spuren von SS. wirken beschleunigend, das Wasserstoffionenkonzentrationsoptimum bei Glykogenen verschiedener Herkunft lag bei  $10^{-6}$  (bei Neutralität u. 37° ist dieser Wert  $10^{-6.8}$ ). Die vier verschiedenen Glykogene (Hund, Kaninchen, Auster, Hefe) wurden beim Wasserstoffionoptimum hydrolysiert u. nun das Umsetzungsverhältnis verglichen: Setzt man das Umsetzungsverhältnis bei Hundeglykogen gleich 100, so sind die entsprechenden Verhältnisse Kaninchen 94, Auster 88, Hefe 84. Der Grad der Opaleszenz und die Färbungsintensität mit Jod variiert mit der Herkunft des Glykogens.

Vf. hält es auf Grund seiner Unterss. für wahrscheinlich, daß die verschiedenen Glykogene nicht identisch in ihrer Konstitution sind, doch erscheint es auch nicht ausgeschlossen, daß die Unterschiede durch Veränderungen des kolloiden Zustandes der Lsgg. verursacht sind. Daher müßten diastatische Fermente verschiedener Herkunft dann auf die entsprechenden Glykogene spezifisch wirken. (Biochem. Journ. 7. 26—42. Jan. 1913. [23/11. 1912.] Biochemical Department, LISTER Institute, London.)

FRANCK.

**A. Barbieri**, *Das System des großen Sympathicus besitzt nicht dieselbe chemische Zusammensetzung wie das axiale Nervengewebe und die cranalen oder spinalen Nerven.* Verschiedene Gehirnpartien und Nervenstämmen werden der Reihe nach mit CS<sub>2</sub>, W., A., Ä., h. A. behandelt. Das Gewicht der jeweiligen Rückstände pro 1000 frischem Gewebe ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	CS <sub>2</sub>	W.	A.	Ä.	h. A.	Rück- stand	Physiol. Serum	Lsg.
Großhirn . . . . .	64	4	39	4	27	1,17	371	374
Pedunculi, Prot. annul.								
Bulbus . . . . .	92	10	24	9	12	95	357	401
Rückenmark . . . . .	96	6	35	18	13	100	206	525
N. opticus . . . . .	134	15	18	15	25	70	185	538
Plexus brachialis und lumbosacralis . . . . .								
Großer Sympathicus . . . . .	50,36	8,09	7,61	12,37	7,0	140	0	774

Beim Sympathicus ist die 1. Fraktion fl., die 2. u. 3. fest, die 4. u. 5. pastenartig, bei den anderen Nervengeweben sind sämtliche Fraktionen fest. Nerven-serum, Cerebroin und Cerebrin sind im Sympathicus abwesend. Hingegen findet sich in der Ä.-Fraktion ein fester Körper, *Sympathin* genannt, von der Zus. C = 64,14%, H = 9%, N = 2,14%, O = 24,26%, u. vom F. 155°. Aus diesen Diffe-

renzen, sowie aus den Unterschieden in der Zus. der Albumine und des unl. Rückstandes schließt Vf., daß das Gewebe des Sympathicus eine andere chemische Zus. besitzt als das andere Nervengewebe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 69—72. [7/7.\*]) GUGGENHEIM.

**W. Grimmer**, *Beiträge zur Kenntnis der Fermente der Milchdrüse und der Milch*. Sowohl in der ruhenden wie in der tätigen *Milchdrüse* verschiedener Tiere sind *proteolytische Fermente* vorhanden. Diese vermögen nur die Eiweißkörper der Drüse selbst autolytisch zu verdauen, nicht aber andere Eiweißkörper, wie Fibrin, Gelatine, Hühnereiweiß. Als Spaltprodd. der proteolytischen Spaltung der Milchdrüsen wurden *Glykokoll* und *Leucin* nachgewiesen. Die proteolytischen Fermente der tätigen und ruhenden Milchdrüse unterscheiden sich dadurch, daß beim autolytischen Abbau der tätigen Drüsen stets *Tryptophan* entsteht, beim Abbau der ruhenden dagegen nicht. Preßsäfte, Kochsalzextrakte und Autolysate der lactierenden und der ruhenden Drüsen sind befähigt, aus Seidenpepton Tyrosin abzuspalten. Ob diese Fähigkeit dem schon erwähnten proteolytischen Ferment zukommt, oder ob das Vork. eines zweiten peptonspaltenden Fermentes anzunehmen ist, bleibt zweifelhaft. Durch Autolyse der Drüsen, sowie durch Dialyse der fermenthaltigen Lsgg. wird das peptonspaltende Ferment geschwächt. Tätige wie ruhende Drüsen spalten Monobutyryn (*Monobutyrase*). Auch ein sehr wirksames *stärkespaltendes Ferment* kommt bei Pferd, Schwein u. Rind in der Milchdrüse vor; bei letzterem ist die tätige Drüse reicher daran als die ruhende. Beim Schaf wurde das Ferment in der nicht lactierenden Drüse vermißt. Ein *salolspaltendes Ferment* war stets vorhanden; es läßt sich durch Ammoniumsulfat aus den Extrakten ausfällen. Schließlich konnte in den lactierenden Drüsen der Wiederkäuer eine *Guajacperoxydase* aufgefunden werden, die allen anderen Drüsen fehlte. Daß es sich auch bei der Peroxydasereaktion der Milch tatsächlich um eine *fermentative Wrkg.* handelt, wird experimentell bestätigt. (Biochem. Ztschr. 53. 429—73. 24/7. [12/6.] Dresden. Physiol.-chem. Versuchsstation der Kgl. Tierärztl. Hochschule.) RIESSER.

**H. Pottévin und H. Violle**, *Über die Vibrionen und ihre Toxine*. Um zu entscheiden, ob die hämolysierenden und agglutinierenden Eigenschaften des *Choleratoxins* an eine oder zwei aktive Substanzen gebunden sind, wurde ein aktives Toxin mit roten Blutkörperchen in Berührung gebracht, zentrifugiert und das Verf. mit jeweils frischen Erythrocyten 3-mal wiederholt. Sämtliches Hämolysin war an die Blutkörperchen fixiert, das thermolabile Agglutinationsvermögen zeigte sich jedoch in unveränderter Weise in der Toxinlsg. erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2029—31. [30/6.\*]) GUGGENHEIM.

**George Ralph Mines**, *Über funktionelle Analyse mittels Elektrolytenwirkung*. Während in den meisten bisherigen elektro-kardiographischen Verss. der Parallelismus zwischen elektrischem und mechanischem Umsatz demonstriert ist, ließ sich mit einer im Original beschriebenen Methode, welche gestattet, Vorhof- u. Kammerkontraktionen, sowie das Elektrogramm des durchströmten Froschherzens aufzuzeichnen, zeigen, daß es möglich ist, durch Änderung der *Elektrolyte* ( $H^+$ ,  $Ca^{++}$ ) in der Perfusionsflüssigkeit eine Divergenz zwischen elektrischer und mechanischer Leistung herbeizuführen u. so verschiedene charakteristische Herzfunktionen näher zu untersuchen. (Journ. of Physiol. 46. 188—235. 19/6. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

**Emil Baur**, *Ein Modell des elektrischen Organs der Fische*. Durch Vermischen von Acetylentetrachlorid, Türkischrotöl und W. erhält man eine Milch, die sich beim Stehen in 2 Phasen scheidet, deren untere lipoide eine gute elektrische Leit-

fähigkeit besitzt. Sättigt man sie mit Mercurosulfat und schichtet sie über Hg, so erhält man eine *umkehrbare Hg-Elektrode*. Zwei solcher Elektroden, durch eine verd.  $K_2SO_4$ -Lsg. getrennt, geben keine Potentialdifferenz. Fügt man jedoch zu einer der Elektroden eine Lsg., die ein stark adsorbierbares Kation enthält, so wird diese Elektrode positiv gegen die andere. Die Größe dieser Potentialdifferenz wird erst nach einiger Zeit konstant und variiert mit der Natur des zugefügten Ions. Der höchste erreichte Wert betrug 0,3 Volt. Der Zusatz adsorbierbarer Anionen ruft eine Potentialdifferenz im entgegengesetzten Sinne hervor.

Ein Modell für das elektrische Organ der Fische (quergestreifter Muskel) wurde folgendermaßen hergestellt: 20%ige verflüssigte Gelatine wird je mit Strychninsulfat und Fluorescein gesättigt und in Wurstdärmen zur Erstarrung gebracht. Dann werden Scheiben geschnitten und diese nach Art der Geldrollen abwechselnd aneinander gereiht. Eine Reihe aus 13 solcher Scheibenpaare wurde mit amalgamierten Zinkscheiben versehen und ergab dann eine Potentialdifferenz von 0,24 Volt; die Spannung nimmt im Laufe von einigen Tagen ab, da die beiden Elektrolyte ineinander diffundieren. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 590—92. 1/8. [2/7.] Zürich.) SACKUR.

E. Fauré-Fremiet, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf das Ei von Ascaris magdalocephala*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1272; C. 1913. I. 550.) Die Einw. der *ultravioletten Strahlen* auf das Ei von *Ascaris* zeigt sich 1. in einer Verlangsamung der Segmentierung, die bis zum völligen Stillstand führen kann, 2. in Anomalien der Segmentierung. Die erstere Wrkg. ist proportional der Dauer u. der Intensität der Bestrahlung. Sie hat ihr Maximum in der Spektralgegend von  $\lambda$  2800 und nimmt dann regelmäßig bis  $\lambda$  2060 ab. Wahrscheinlich erstreckt sich die photochemische Einw. weder auf die Kohlenhydrate, noch auf die Diastasen, sondern auf ungesättigte Körper der Fettreihe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 145—47. [15/7.\*]) BUGGE.

L. Popielski, *Adrenalin und Komprimierung der Nebenniere*. Es wird gezeigt, daß die durch einen unmittelbar auf die Nebennieren ausgeübten Druck hervorgerufene beträchtliche Blutdrucksteigerung von aus den Nebennieren stammenden Adrenalin herrührt. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 479—84. 26/7. [19/3.] Inst. f. experimentelle Pharmakologie. Univ. Lemberg.) FRANCK.

G. Bikeles und L. Zbyzewski, *Über die Wirksamkeit von Strychninapplikation bei Anwendung von Schlafmitteln, respektive bei Cocainapplikation*. Die Ansicht BAGLIONI, daß *Strychnin* nur die sensiblen Elemente der Hirnrinde reize (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1900. Supplementband) und nicht auch die motorischen, wird durch Verss. am Hunde widerlegt. Es wurde das Auftreten von partiellen Zuckungen infolge von Strychninapplikation nach BAGLIONI (Auflegen kleiner Stückchen in 1%ig. Strychninlsg. getränkten Fließpapiers) nach Verabreichung selbst sehr beträchtlicher Dosen der gebräuchlichsten Schlafmittel: Chloral-Amylenhydrat, Dormiol, Luminal, Veronal, sowie bei vorheriger oder gleichzeitiger Cocainapplikation konstatiert. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 433 bis 434. 12/7. [7/6.] Physiol. Inst. Univ. Lemberg.) FRANCK.

E. Gley und Alfred Quinquaud, *Wirkung des Schilddrüsenextraktes auf die Nebennierensekretion*. Geringe Dosen von Schilddrüsenextrakt vermehren nach den ausgeführten Blutdruckbest. mit venösem Nebennierenblut den Adrenalinegehalt des Nebennierenblutes nicht. Größere Quantitäten (0,05—0,1 g trockener Extrakt pro kg Tier, entsprechend 4—8 g frischer Schilddrüse) bewirken eine geringe Zu-

nahme der Nebennierensekretion. Diese wird aber in gleichem Maße durch andere Organextrakte (Leber, Pankreas, Hoden, Niere) hervorgerufen, ist also in keiner Weise spezifisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2013—16. [30/6.\*].) GUGGENH.

E. Gley und Alfr. Quinquaud, *Einfluß der Nebennierensekretion auf die vasomotorischen Wirkungen des Splanchnicus*. Aus den Verss. erhellt die Wichtigkeit der Nebennierensekretion, des *Adrenalins*, bei der durch Splanchnicusreizung bewirkten Blutdrucksteigerung. Diese ist nach Exstirpation der Nebennieren bedeutend vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 66—69. [7/7.\*].) GUGGENH.

Arthur James Ewins und Patrick Playfair Laidlaw, *Das Verhalten des Indoläthylamins im Organismus*. In Fortsetzung ihrer Unterss. über den Abbau und die Ausscheidung von Aminen im Körper (Journ. of Physical Chem. 41. 78; C. 1911. I. 30) haben die Vff. das Verhalten von  $\beta$ -Indol-pr-3-äthylamin im Tierkörper untersucht. Zwei Reihen von Verss.: Verfütterung am Hunde und Durchblutungen der überlebenden Leber von Kaninchen und Katzen wurden mit dem nach den Angaben von EWINS (Journ. Chem. Soc. London 99. 270; C. 1911. I. 1061) dargestellten Indoläthylamin vorgenommen.

1. Durchblutungsversuch: 0,25 g Indoläthylaminhydrochlorid wurden während 2½ Stdn. durch eine Kaninchenleber geleitet. Die Durchblutungsflüssigkeit gab nach einiger Zeit auf Zusatz eines Drittels ihres Volumens an konz. HCl, einigen Tropfen verd. Eisenchloridlsg. und kurzem Kochen eine feine Rotfärbung, deren Nuance bei längerem Kochen oder Säureüberschuß bläustichig wurde. Es gelang, 50 mg einer Säure zu isolieren, deren F. aus Bzl. 163—164° betrug und ein Pikrat vom F. 174° ergab. Dies und die angegebene Farbenrk. charakterisieren sie als  $\beta$ -Indol-pr-3-essigsäure. Ausbeute 44% der Theorie.

2. Fütterungsversuch: ½—1 g Indoläthylaminchlorhydrat werden von einem 7—8 kg schweren Hunde gut vertragen. Aus dem in 36 Stdn. gesammelten Harn, der die Farbenrk. wie beim Durchblutungsvers. erst auf Zusatz einer Spur salpetriger S. ergab, wurde mit Ä. oder Essigester ein dicker Sirup erhalten, der ein Pikrat in breiten, orangefarbenen Platten vom F. 145° ergab. Aus der Lsg. des Pikrats wurde mit Nitron (1,4-Diphenyl-1,3,5-endanilinodihydrotriazol, BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 859; C. 1905. I. 880) die Pikrinsäure als unl. Salz ausgefällt und aus dem Filtrat eine Säure erhalten, die Vff. als Kondensationsprod.

$$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH} \\ | \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \end{array}$$
 von Glykokoll und Indolessigsäure halten, die *Indolacetursäure* (siehe nebenst. Formel), F. 94°, ll. in A., Ä., Essigester, unl. in Lg. und Bzl., krystallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser. Maximalausbeute 30% der Theorie.

Da es möglich erschien, daß ein Teil des verfütterten Indoläthylamins in *Kynurensäure* verwandelt würde, wurde die CAPALDISche Probe (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 92; C. 97. I. 889) darauf gemacht. Es konnten in 24 Stdn. nur Spuren nachgewiesen werden. Die Vff. nehmen an, daß die Indolacetursäure im normalen Urin der Herbivoren vorkommt, sie erhielten aus Kaninchenharn eine ätherlösl. S., die die angegebene Farbenreaktion ergab, doch konnte weder die S. selbst, noch ihr Pikrat isoliert werden, da nicht genügende Mengen Harn zur Verfügung standen. (Biochem. Journ. 7. 18—25. Jan. 1913. [10/11. 1912.] Wellcome Physiological Research Lab., Herne Hill.) FRANCK.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**C. Wehmer**, *Selbstvergiftung in Penicilliumkulturen als Folge der Stickstoffernährung*. Vf. beschreibt ein Penicillium, das in Kulturen, die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als N-Quelle enthielten, nach einiger Zeit infolge B. freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Entw. stehen blieb u. abstarb. Andere Ammoniumsalze, z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zeigten nicht diese schädliche Wrkg., da die hier entstehenden SS. entweder nicht schädlich wirkten oder vom Pilz verbraucht wurden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 210—25. 29/5. [17/4.] Hannover. Bakt. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) KEMPE.

**C. Neuberg und Joh. Korb**, *Über zuckerfreie Hefegärungen XII. Über die Vorgänge bei der Hefegärung* (vgl. S. 706). Zusammenfassende Darst. der von NEUBERG und seinen Schülern in den letzten Jahren gewonnenen Ergebnisse über die Wrkg. der *Carboxylase*, des Fermentes der zuckerfreien Hefegärung, unter besonderer Berücksichtigung der Bedeutung dieser Befunde für die Erkenntnis der Zuckervergärung durch die Hefe. (Biochem. Ztschr. 53. 406—19. 21/7. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.) RIESSE.

**G. Hinze**, *Beiträge zur Kenntnis der farblosen Schwefelbakterien*. (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 21.) Es wird nun über größere Schwefelorganismen aus dem Golf von Neapel berichtet. *Monas Mülleri* Warming; enthalten mehr oder weniger reichlich Schwefel in Form von Kügelchen u. Tropfen; sein V. beschränkt sich auf einen nach Schwefelwasserstoff riechenden Schlamm, so daß Schwefelwasserstoff für das Bacterium auch eine Energiequelle bedeutet; bildet in Übereinstimmung damit bei Mangel an Schwefelwasserstoff ein in Form von Klümpchen auftretendes Reserveprod. (Amylin?; vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 19). Man kann zwei Formen unterscheiden, je nachdem der Schwefel im vorderen oder hinteren Pole abgelagert wird; steht morphologisch zu den Flagellaten, physiologisch zu den Schwefelbakterien in nahen Beziehungen. Der Zellkern hebt sich bei Fixierung mit Hämalaun oder DELAFIELDSchem Hämatoxylin als farbloser Hof vom blaßviolett gefärbten Protoplasma ab. — *Thiovulum* nov. gen., auf der Oberfläche des W. über Schlickkulturen in Form gekräuselter, perlchnurartig angeordneter, weißgrauer Häute gefunden, und wegen der eiförmigen Form als *Thiovulum majus* u. minus Hinze bezeichnet; ist fast regelmäßig mit *Monas Mülleri* vergesellschaftet; die Zelle färbt sich mit DELAFIELDSchem Hämatoxylin dunkelblau, intensiv rot mit Safranin in W. und mit Fuchsin in W. und mit Formolfuchsin; durch konz. Magnesiumsulfat erfolgt teilweise Plasmolyse, durch Glycerin eine Schrumpfung der Zelle. Die Schwefeltropfen haben den für Beggiatoen charakteristischen schwarzen Rand, während das Innere gelblich bis rötlich erscheint. Sie enthalten einen Reservestoff in Form grünlicher Gebilde, welche sich mit Hämalaun und DELAFIELDS Hämatoxylin blauviolett färben, ll. sind in 1%ig.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOH}$ , in konz.  $\text{MgSO}_4$  u. in dest. W., aber unl. in Essigsäure. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 189—202. 29/5. [16/4.]) BLOCH.

**G. Lindau**, *Über Medusomyces Gisevii, eine neue Gattung und Art der Hefepilze*. Es wird ein Hefepilz von eigentümlichen Wachstumsformen beschrieben. Die aromatisch riechende Kulturflüssigkeit des auf kaltem, gesüßtem Tee gezüchteten Pilzes wird in Kurland als Heilmittel gegen alle möglichen Leiden benutzt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 243—48. 26/6. [17/5.]) KEMPE.

**C. Wehmer**, *Über Variabilität und Speziesbestimmung bei Penicillium*. An dem Beispiel eines von ihm untersuchten Penicilliums zeigt Vf., wie schwierig die Best.

der Spezies bei *Penicillium* ist. Der untersuchte Pilz bildete ein orangefarbenes Mycel. Durch Variation der Zus. des Substrates ließ sich die B. des Pigments beeinflussen. Günstig für die B. waren  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. besonders Asparagin. Durch Alkali wird das Pigment entfärbt, durch S. regeneriert. (Mykologisches Zentralblatt 2. 195—203. Hannover. Bakt. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

C. Wehmer, *Hausschwammstudien. III. Ansteckungsversuche mit verschiedenen Holzarten durch Meruliusmycel.* (II. vgl. Mykologisches Zentralbl. 1. 138; C. 1912. II. 1469.) Mahagoni-, Cedrela-, Robinien-, Teak- und Walnußholz (*Juglans nigra*) blieben, obgleich sie 8 Monate vom *Meruliusmycel* überzogen waren, unverändert. Völlig weich wurde Holz der Fichte, Linde, Birke, etwas weniger schon von Buche, Ulme u. gemeiner Walnuß (*J. regia*). Nur schwach angemorscht war das Holz der Eiche. (Mykologisches Zentralblatt 2. 331—40. Hannover. Bakt. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

C. Wehmer, *Übergang älterer Vegetationen von Aspergillus fumigatus in „Riesenzellen“ unter Wirkung angehäufter Säure.* Ältere Kulturen von *Aspergillus fumigatus* auf Zuckerlsg. mit anorganischen Nährsalzen ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als N-Quelle) verändern sich bisweilen in der Art, daß die oberflächliche Conidiendecke unter das Flüssigkeitsniveau sinkt und in ein lockeres Haufwerk großer Kugeln übergeht. Es handelt sich hier um eine *Chemomorphose* (vgl. RACHBORSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905. 777; C. 1906. II. 622), veranlaßt durch wechselnde Mengen vom Pilz selbst gebildeter fixer, organischer S., deren Natur noch nicht feststeht. Das Material der Wände der gebildeten großen Blasen ist merklich verschieden von dem normaler Hyphen, Conidienträger u. Conidien des *Asp. fumigatus*. Es ist minder widerstandsfähig u. gibt reine Cellulosereaktion. Sogar schon mit Jodalkohol färbt sich ein erheblicher Anteil der Riesenzellen reinblau. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei dem oben beschriebenen *Penicillium* beobachtet. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 257—68. 26/6. [24/5.] Hannover. Bakt. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Trillat und M. Fouassier, *Über die Verunreinigung der Milch durch den Typhusbacillus mittels des Wassers.* Es wird gezeigt, daß der *Typhusbacillus* imstande ist, aus sehr verd. wss. Lsg. Milch zu infizieren. Nach einer variablen Inkubationszeit, während der der *Bacillus* nicht nachweisbar ist, findet eine rasche Entw. statt, die sich innerhalb 1 Stde. von 0—∞ steigert. Der *Bac. typhi* hält sich unbestimmt lange in der Milch, ohne daß deren Zus., physikalisches und physikalisch-chemisches Verhalten verändert wird. Daraus folgert sich die große Bedeutung der Milch in der Verbreitung des Typhus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1936—38. [23/6.\*])

GUGGENHEIM.

Conrad Amberger, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride des Butterfettes.* Nach Besprechung der Literatur (vgl. SIEGFELD, sowie BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 453 u. 25. 321; C. 1912. II. 1744 u. 1913. I. 1620) beschreibt Vf. eingehend die Ausführung und die Ergebnisse seiner Verss. Für die Reindarst. von Glyceriden aus dem Butterfette wurde der von BÖMER (l. c.) vorgezeichnete Weg der fraktionierten Lsg. und Krystallisation gewählt. Das Ergebnis dieser Verss. ist, daß sich auf diesem Wege auch aus dem Butterfette

reine, einheitliche Glyceride gewinnen lassen. Aus einem Butterfette wurde als in Ä. am schwersten 1. Glycerid ein allerdings nicht völlig reines *Tristearin* gewonnen, aus 2 anderen Proben ein *Palmitodistearin*, und aus einer dieser beiden Proben noch ein *Stearodipalmitin*; die beiden anderen Proben sind daraufhin nicht untersucht worden. Das V. gemischter Glyceride, sowie der *Stearinsäure* (vgl. SIEGFELD l. c.) in Butterfett ist somit erwiesen. Gleichzeitig hat sich ergeben, daß je nach der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials, wie sie sich durch die REICHERT-MEISZLSche und VZ. zu erkennen gibt, die Ergebnisse der Unters. auf Glyceride verschieden sein können, und zwar sowohl hinsichtlich der Menge der gewonnenen Glyceride, als auch ihrer Art. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 65—85. 15/7. [24/4.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer und A. Diedrichs, *Beiträge zur Kenntnis des Kapoksamens und des daraus gewonnenen Öles*. Kapoksaat stammt von dem gemeinen Wollbaum (*Eriodendron anfractuosum* D. C.) oder vom malabarischen Wollbaum (*Bombax malabaricum* D. C.); im Handel wird sie nach den Herkunftsländern unterschieden. Frucht und Samen werden an Hand von Abbildungen eingehend besprochen, die Zus. gesunder Samen (in Klammer sind die entsprechenden Zahlen für den Samenkerne gegeben) war (%): W. 8,50—10,71 (6,30—7,88), Ätherextrakt 19,36 bis 26,34 (31,15—44,22), Protein 22,63—31,55 (35,14—46,32), Asche 4,82—5,42 (5,42 bis 6,58), Rohfaser u. N-freie Extraktstoffe 29,85—38,95 (8,07—12,53). Die Samenkerne werden nach HEFTER (Technologie der Fette und Öle, Berlin 1908. 2. 252) zum kleinen Teile von den Eingeborenen roh oder geröstet gegessen, der größte Teil geht verloren. Die durch Pressen oder Ätherextraktion gewonnenen Öle waren je nach der beim Pressen angewandten Temp. oder der Güte der Saat goldgelb bis braun; Öl aus Ceylon- u. Ecuadorsaat (4 Proben) war bei gewöhnlicher Temp. fest (je nach Herstellungsart E. 23,8—29,2°, F. 26,2—31,6°), die anderen Proben Öl waren fl., sie schieden nach längerem Stehen *Kapokstearin* (Tripalmitin) in geringer Menge ab. Aus den Fettsäuren ließ sich nur *Linolsäuretetra-bromid* darstellen. Öl aus Javasat (von *Eriodendron*) und *Bombaxöl* erwiesen sich als optisch-inaktiv. Die Unters. von 15 Proben Öl (aus Saat von Java [3 Proben], Deutsch-Ostafrika [2], Ceylon [6], Ecuador [2], Bombay [2] durch Pressung oder Extraktion gewonnen; die Bombaysaat stammt von *Bombax malab.*) ergab folgende Werte: D.<sup>16</sup> 0,9235 bis 0,9326; Refraktion bei 25° 63,2—68,0, bei 40° 49,7—59,7; Jodzahl 73,59—95,27; VZ. 189,2—196,8; Säuregrad der 11 fl. Öle 3,0—74,5, der 4 festen 189,1—252,2; freie Ölsäure (%) der 11 fl. Öle 0,85—21,01, der 4 festen 53,30—71,12; HEHNERsche Zahl 95,55—95,78. Die Fettsäuren von 8 dieser Öle der 5 Herkünfte geben: Refraktion bei 40° 43,0—47,6; Jodzahl 73,68—98,96; VZ. 199,0—205,8; mittleres Mol.-Gew. 276,7—282,0, E. 26,9—39,0°, F. 32,2—43,3°, F. des *Linolsäuretetra-bromids* bei 5 Proben verschiedener Herkunft 112,3—114,0°, sein Mol.-Gew. bei 3 Proben verschiedener Herkunft 600,4—602.

Das ziemlich schwer verseifbare Kapoköl dient zur Seifenfabrikation u. als Brennöl; nach HEFTER ist das kalt gepreßte Öl ein gutes Speiseöl. Von den Farbreaktionen verlief die Rk. nach BELLIER in allen Fällen erfolglos, d. h. es treten keine besonderen Färbungen auf. Die HALPHENSche Rk. ist nicht dem Baumwollsaatöl eigentümlich, sondern wird von allen Malvaceen- oder Bombaceensamenölen, also auch vom Kapoköl gegeben. Die Ausführung dieser Rk. erfolgte nach der Vorschrift der Ausführungsbestst. zum Fleischbeschaugesetz; bei einer Ausdehnung der Beobachtungszeit auf 1 Stde. ließ sich bei den extrahierten fl. und festen Ölen noch  $\frac{1}{8}\%$  Kapoköl in Sesamöl nachweisen, bei den gepreßten fl. Ölen war dazu  $\frac{1}{4}\%$  erforderlich, und bei den gepreßten festen Ölen löste wohl

infolge des hohen Gehaltes an freier Säure selbst 1% die Rk. nicht deutlich aus. Kapoköl enthält den diese Rk. verursachenden Körper in größerer Menge als Baumwollsaatöl; ersterem Öle wird ebenso wie letzterem durch Bleichmittel wie  $\text{SO}_2$  (FISCHER u. PEYAU, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 81; C. 1905. I. 697) H u. Lucidol (UTZ, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 70; C. 1912. I. 1507), die Reaktionsfähigkeit genommen. Vff. verwendeten zu diesen Verss. das Bleichmittel „Blankit“ der „Badischen Anilin- und Sodafabrik“, das  $\text{SO}_2$  in gebundener Form enthält. Zum Nachweise des Kapoköles neben Baumwollsaatöl empfehlen Vff. die Probe von MILLIAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 106. 550 u. 139. 807; Ann. Chim. analyt. appl. 10. 9; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 31; C. 1905. I. 124), sofern die Fettsäuren in Mischungen von geringer Konzentration verwendet werden. Man erhitzt dazu 5 ccm der Fettsäuren mit 15 ccm 90%ig. A. zum beginnenden Sieden und fügt 2 ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (30 g in 100 ccm W.) zu. Das zu diesen Verss. verwendete Kapoköl war mit Sesamöl gemischt worden. Alle Proben zeigten nach kurzer Zeit die eigenartige Braunfärbung, u. zwar bei den extrahierten Ölen schneller und stärker als bei den gepreßten. Es ließen sich noch  $\frac{1}{10}$ % Kapoköl nach 20 Min. nachweisen. Verss. mit Baumwollsaatöl ergaben bei 5%ig. Mischungen nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Einw. noch keine deutliche Rk., in 10%ig. Mischungen trat nach  $\frac{1}{4}$  Stde. Braunfärbung ein. Bei den mit Blankit u. Lucidol behandelten Ölen war die Reaktionsfähigkeit gegenüber dem MILLIAUSchen Reagens mehr oder weniger beeinträchtigt.

Die Kapokfaser steht der Baumwollfaser morphologisch und systematisch nahe. Wegen ihres Lignin- u. Pentosengehaltes zählt sie zu den Lignocellulosen; ersterer beträgt nach HERZOG (Chem.-Ztg. 20. 461; C. 96. II. 326) 18,08%, letzterer nach GRESHOFF (Pharmaceutisch Weekblad 45. 867; C. 1908. II. 642) 23 bis 25%; der Cellulosegehalt beträgt nach MÜCKE (Der Pflanze 4. 305; C. 1909. II. 633) für Javakapok 64,3%. Der Farbstoff der Kapokfaser ist nach WIESNER (Rohstoffe des Pflanzenreichs 2 267) sehr widerstandsfähig und dem der Nankingbaumwolle in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 86—101. 15/7. [24/4.] Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Aus-landfleischschau.) RÜHLE.

G. Lebbin, *Ausnutzungsversuch mit Soldatenbrot*. Es betrug bei einem 3-tägigen Vers. die

	Trockensubstanz	Proteine	Fett	Kohlenhydrate	Asche
Aufnahme an	1078,81 g	97,74 g	10,57 g	949,14 g	16,63 g
Ausgabe „	110,5 „	40,64 „	0,74 „	59,23 „	10,14 „
Verlust „	10,25 „	42,60 „	7,00 „	6,24 „	60,98 „

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 109. 15/7. [5/5.] Berlin.) RÜHLE.

J. Görbing, „Zipangu“, ein neues steinnußhaltiges Kaffeersatzpräparat und seine Beurteilung. „Zipangu“ besteht aus Kaffee, Cola, Steinnuß u. wenig Cichorie; der wss. Extrakt enthielt in 100 Tln. der Trockensubstanz (%): Asche 9,5, Kaffein 2,2, Traubenzucker 11,1, Rohrzucker 1,1, sonstige Kohlenhydrate, Röst- und Bitterstoffe u. N-haltige Stoffe 76,1. Die Asche enthielt 46,4%  $\text{K}_2\text{O}$  u. 12,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 16 Proben Zipangu enthielten im Mittel (%): W. 5,1, Gesamtextrakt nach TRILLICH 27,4, Kaffein 0,68. Die einzelnen Bestandteile der Präparate u. deren Aufbereitung, insbesondere die der Steinnuß, werden besprochen. Was die Beurteilung des Präparates angeht, so dient die Steinnuß in dem Zipangupräparat als Verdünnungsmittel für die kaffein- u. extraktreichen Bestandteile, sowie gleichzeitig als Filtermaterial; eine Beanstandung des Steinnußgehaltes als Fälschungsmittel ist ausgeschlossen.

Die Kritik NOTTBOHMS (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 25. 144; C. 1913. I. 1128) beruht auf falscher Fragestellung, herrührend von der Außerachtlassung der Grundabsichten bei der Herst. des Präparates. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 266 bis 277. 30/7. [12/6.] Hamburg 8. Handelslab. Dr. AD. SCHENK, Inh. Dr. AD. SCHENK und Prof. Dr. FRANZ SCHMIDT.) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Botanisches und Praktisches über Kaffee und seine Surrogate*. Eine Zusammenstellung alles Wissenswerten über Herkunft u. Anbau des Kaffees, seine verschiedenen Varietäten, seine Aufbereitung u. Verfälschung. Die wichtigsten Surrogate werden eingehend beschrieben. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 343—44. 12/7. 355—56. 19/7. 367—68. 26/7. 381—82. 2/8.) GRIMME.

Julius Tóth, *Über Schwefelwasserstoff im Rauche des ungarischen Tabaks*. Je 50 Stück Zigarren wurden nacheinander verbrannt u. der Rauch durch 3 Flaschen hindurchgesogen, deren jede mit 100 ccm Chlorzinklsg. beschickt war, welche im Liter 10,2 g 93,9%ig. Zink in HCl gelöst enthielt; 5 ccm dieser Lsg. enthielten nach Angabe der Titration noch 17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. entsprechende freie S. Zu 100 ccm dieser beiläufig 1% Zn enthaltenden Chlorzinklsg. wurde so viel Ammoniak zugefügt, daß der entstandene Nd. sich wieder löste. In die erste Absorptionsflasche wurden 10 ccm über die Neutralisation überschüssige Essigsäure (60%ige) gegeben, die beiden anderen Flaschen wurden nur schwach essigsauer gemacht. Nach Oxydation des Nd. mit Brom u. HNO<sub>3</sub> wurde der Schwefel als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. Die Verluste durch Oxydation des Zinksulfidnd. in der Lsg. sind ganz gering. Gefunden wurden im Rauche der sogenannten „kurzen Zigarren“, welche nicht ausschließlich aus ungarischem Tabak gefertigt wurden, 0,02% H<sub>2</sub>S, in rein ungarischem Material (Debrecziner u. Tiszaer Tabak) 0,03%, also nicht mehr als in den ausländischen Sorten. (Chem.-Ztg. 37. 897—98. 26/7.) BLOCH.

## Medizinische Chemie.

Albert Robin, *Untersuchungen über die Veränderungen der Phosphorsäure im Harn und in der Leber der Krebskranken*. (Vgl. S. 73 u. 532.) Reiht man die Krebskranken in 3 Gruppen — genügend ernährte, schlecht ernährte und kachektische, inanisierte Patienten —, so lassen sich für die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausscheidung bei Leberkrebs folgende Gesetzmäßigkeiten aufstellen. Bei den genügend ernährten Kranken überschreitet das Verhältnis P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Gesamt-N das normale; dies deutet auf einen lebhafteren Umsatz im Nucleingewebe. Bei den schlecht Ernährten bleibt der Gesamt-N ungefähr wie in der 1. Gruppe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nimmt ab, es findet ein vermehrter Eiweißabbau statt. In der 3. Gruppe zeigt sich eine Abnahme des Gesamt-N und der anorganischen Verb., gleichzeitig Vergrößerung des Verhältnisses P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Gesamt-N; dies läßt sich auf vorzugsweisen Abbau der Nucleinsubstanzen deuten. Sämtliche Phänomene stehen im Widerspruch mit der Annahme einer Phosphatretention. Die organisch gebundene Phosphorsäure zeigt in ihren Ausscheidungsverhältnissen keine für Krebskranke charakteristische Variationen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2018—20. [30/6.\*]) GUGGENHEIM.

Casimir Funk, *Studien über Beri-Beri. VII. Chemie der Vitaminfraktion aus Hefe und Reisschalen*. Vf. unterwarf die früher (vgl. Journ. of Physiol. 45. 489; C. 1913. I. 1445) mittels Ba(OH)<sub>2</sub>-alkal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. isolierte Vitaminfraktion einer weiteren Fraktionierung. Die aus 100 kg trockener Hefe isolierten 2,5 g kryst. Vitamine (F. 210°) gaben positive Rk. mit dem Harnsäure- und Phenolreagens von

FOLIN und MACALLUM (Journ. of Biol. Chem. 11. 265; C. 1912. I. 1928). Nach zweimaliger Krystallisation aus verd. A. schmolz das Prod. konstant bei 229° (korr.); Rk. nach FOLIN und MACALLUM negativ. Ein früher aus Hefe isoliertes Prod. mit gleicher Löslichkeit und Rkk. schmolz bei 233°, Mischschmelzpunkt 229°. Der Körper vom F. 229° ist swl. in k. und w. W., eine 0,74%ig. Lsg. gab keine nennenswerte Rotation. Die Elementaranalyse (nach PREGL) der bei 100° getrockneten Substanz gab Werte, die einer Verb.  $C_{24}H_{10}O_9N_5$  entsprechen. Beim Trocknen bei 100° sublimiert eine kleine Substanzmenge. Die über  $H_2SO_4$  konz. getrocknete Substanz entsprach einer Verb.  $C_{25}H_{21}O_9N_5$ . Nach KJELDAHL war nur ein Teil des N bestimmbar. Das stark sauer reagierende Prod. verbraucht zur Neutralisation gegen Phenolphthalein eine Alkalimenge, die bei Inrechnungnahme der Formel  $C_{24}H_{10}O_9N_5$  auf eine vierbasische S. deutet.

Die bei der 1. Krystallisation der Rohvitamine verbleibende Mutterlauge zeigt starke Rk. mit dem Harnsäure- und Phenolreagens. Sie ergibt eine Substanz vom F. 222—223° (unkorr.). Mkr. Nadeln, etwas mehr l. in W. als die Substanz vom F. 229°. Die Harnsäurereaktion ist negativ, die Phenolreaktion positiv, MILLONS Rk. negativ. Die Analysenwerte deuten auf eine Verb.  $C_{23}H_{18}O_9N_5$  oder  $C_{25}H_{23}O_9N_5$ . — Die Mutterlauge dieser Verb. gab eine Substanz vom F. 235°, welche die Harnsäure- und Phenolreaktion beim Umkrystallisieren verlor. Es scheint, daß die Substanz, welche diese Rkk. gibt, und welche für die therapeutische Wrkg. der Vitamine eine erhebliche Rolle spielt, beim wiederholten Krystallisieren zerstört wird. Die Substanz F. 235° (unkorr.) stimmte auf die Formel  $C_6H_8O_2N$ , bildet ein in W. wl. Pikrat vom F. 219° (unkorr.) und scheint identisch mit Nicotinsäure zu sein.

Die aus 380 kg Reisschalen isolierte Vitaminfraktion (1,8 g) lieferte bei ähnlicher fraktionierter Krystallisation eine Verb.  $C_{26}H_{20}O_9N_4$ , Nadeln (F. 233°, wl. in W., Phenol-, Harnsäure- und MILLONS Rk. negativ) und Nicotinsäure F. 234°. — Die physiologische Prüfung dieser verschiedenen Verbb. an Beri-Beri-kranken Tauben ergab einen guten kurativen Effekt für die Rohvitamine und für eine Mischung der Nicotinsäure mit Verb.  $C_{24}H_{10}O_9N_5$ . Verb.  $C_{25}H_{23}O_9N_5$  scheint ohne Wrkg. zu sein und die Heilwrkg. eher zu beeinträchtigen. (Journ. of Physiol. 46. 173—79. 19/6. London. LISTER Inst. Biochem. Abteil.) GUGGENHEIM.

## Agrikulturchemie.

C. von Seelhorst, *Die Wasserbilanz und die Nährstoffverluste eines gebrachten Lehm- und Sandbodens in den Jahren 1905—1912.* (Unter Mitwirkung von MAYER, BOTHE, HAAS, GRAF ROSTWOROWSKI, E. SINZ u. SIMMERMACHER.) Die Verss., die in Vegetationskästen ausgeführt wurden, zeigten, daß von der Brache des Sandes 42,1—64,8%, von der des Lehms 48,4—70,4% des Niederschlagswassers verdunsten. Durch das Drainwasser werden aus dem Boden erhebliche Mengen von Nährstoffen (genauer untersucht wurden die Verluste an N, CaO, MgO u.  $H_2SO_4$ ) ausgewaschen. Über Einzelheiten cf. Original. (Journ. f. Landw. 61. 189—215. 21/7. Göttingen. Landwirtschaftl. Vers.-Feld der Univ.) KEMPE.

Verein der Thomasphosphatfabriken, *Über die Kalkwirkung des Thomasmeles.* Es wird durch bekannte Versuchsergebnisse nachgewiesen, daß die von POEHL über die Kalkwrkg. des *Thomasmeles* (Chem.-Ztg. 37. 415) aufgestellten Behauptungen, sowie die im Anschluß an den Vortrag in der Diskussion geäußerten Meinungen, unhaltbar sind. (Chem.-Ztg. 37. 925—26. 2/8. Berlin.) JUNG.

**E. Haselhoff**, *Versuche über die Wirkung von Natriumsulfat auf das Wachstum der Pflanzen.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 67. 157; 69. 477; C. 1907. II. 1755; 1909. I. 459.) Es wurde der Einfluß des Natriumsulfats auf das Pflanzenwachstum weiter geprüft u. dazu neben Bodenkulturverss. vor allem Wasserkulturverss. ausgeführt. Als Nährslgg. wurde bei letzteren die von KOOP angegebene Lsg. verwendet, welcher noch etwas Chlornatrium und Eisenchlorid zugesetzt waren; Versuchspflanzen waren: Pferdebohnen (*Vicia Faba*), Gartenbohnen (*Phaseolus vulgaris*), Gerste (*Hordeum vulgare*) und Mais (*Zea Mays*). Aus den Ergebnissen darf gefolgert werden, daß Natriumsulfat, selbst in Mengen von 0,5 g pro 1 l Nährslg., bereits wachstumsverzögernd wirken kann, daß die in dieser Weise in ihrer Entw. beeinträchtigten Pflanzen sich nachher zwar zum Teil schneller entwickeln, daß aber dennoch in dem Endergebnis auch eine Ertragsverminderung festzustellen ist. Ob 0,5 g Natriumsulfat in 1 l Nährslg. als Schädlichkeitsgrenze festgehalten werden muß, kann auf Grund der Versuchsergebnisse nicht gesagt werden. Auch die Ergebnisse der Bodenkulturversuche sprechen für eine geringe nachteilige Wrkg. des Natriumsulfats auf die Pflanzenentw.; eine Menge von 0,5 g auf 8 kg Boden hat den Ertrag bei Bohnen bereits deutlich vermindert. Der Gehalt an Natrium und auch an Schwefelsäure nimmt mit dem Gehalt der Nährslg. und des Bodens an Natriumsulfat in der geernteten Pflanzensubstanz zu. (Landw. Jahrb. 44. 641—50. 20/5. Landwirtsch. Versuchsstat. Harleshausen bei Cassel.) BLOCH.

**Alfred Burgerstein**, *Keimversuche mit Getreidefrüchten im Lichte und bei Lichtabschluß.* Die Verss., zu denen Roggen, Weizen, Gerste u. Hafer herangezogen wurden, zeigen, daß diese Getreidefrüchte bei natürlicher guter Belichtung (zerstreutes Tageslicht) langsamer keimen als bei kontinuierlichem Lichtabschluß. Auf die Keimfähigkeit übt das Licht keinen nennenswerten Einfluß aus. Bei Keimprüfungen von Getreidefrüchten, besonders bei Best. der Keimschnelligkeit, soll daher der Keimprozeß im Dunkeln vor sich gehen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 849—61. August. Wien. Samenkontrollstation.) KEMPE.

**Stephan Weiser**, *Die Melasse als Futtermittel.* Zwischen der Zus. der gewöhnlichen u. der Raffineriemelasse ist kein wesentlicher Unterschied. Für ungarische Melassen kann folgende durchschnittliche Zus. angenommen werden (%): W. 21,0, Trockensubstanz 79,0, organische Substanz 69,0, Rohprotein 11,3, N-freie Extraktstoffe 57,7, Zucker 49,7, Asche 10,0. Vf. bespricht zunächst eingehend den Nährwert der einzelnen Bestandteile der Melasse, die Art der Verfütterung u. die diätetische Wrkg. der Melasse und die Ergebnisse von in der Fachliteratur angeführten Tierverss. Daran werden Mitteilungen über die in zahlreichen Fällen in landwirtschaftlichen Betrieben gewonnenen Erfahrungen bei der Verfütterung von Melasse geknüpft. Aus allem geht hervor, daß eine nachteilige Wrkg. der Melasse auf Farbe und Qualität des Fleisches nur in den seltensten Fällen, und auch dann nur bei zu hohen Melassegaben, beobachtet wurde, und daß bei einer rationellen Verwendung der Melasse ein Mastprod. bester Art erzielt wird. Kurz werden noch Melassemischungen berührt und einige melassehaltige Futtermischungen gegeben (vgl. Vf., Landw. Vers.-Stat. 78. 409; C. 1913. I. 1226). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 462—521. Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Vers.-Station.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

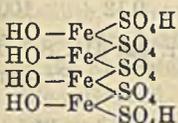
**Edward H. Kraus**, *Die Änderungen des optischen Achsenwinkels im Glaubertit mit der Temperatur.* Die von LASPEYRES im Luftbad erhaltenen Einachsigeits-

temp. sind bedeutend zu hoch. Bei langsamer und vorsichtiger Erhitzung im Ölbad kann festgestellt werden, daß die Kreuzungen der optischen Achsen für Na- und Li-Licht in der Nähe von  $42,9^\circ$ , bzw.  $51,8^\circ$  liegen müssen. (Ztschr. f. Kristallogr. 52. 321—26. 8/7. Univ. of Michigan.)  
ERTZOLD.)

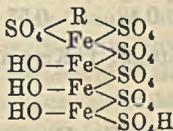
E. P. Mennell, *Pleochroitische Höfe*. Pleochroitische Höfe wurden vom Vf. in Biotit, Augit, Hornblende, Muscovit, Chlorit, Turmalin, Cordierit, Staurolith u. Andalusit um Zirkon, Titanit, Apatit, Orthit und Epidot beobachtet. Der Zirkon kann auch ohne Hof erscheinen (sogar in Biotit), besonders in größeren Krystallen. Um Apatit und Epidot sind die Höfe blaß oder fehlen, um Titanit sind sie sehr selten. Der Umriß hängt von dem des Kernes ab, um welchen sie einen gleichförmigen Saum von fast konstanter Breite bilden, und zwar um Zirkon 0,03—0,04, um Apatit 0,02—0,03, um Orthit 0,03—0,04, um Epidot 0,025—0,03 mm breit. Die Zahlen stimmen gut mit der JOLYschen Annahme, daß die Höfe durch die  $\alpha$ -Strahlen von Ra-Verbb. erzeugt werden, überein. Die Annahme wird dadurch bestätigt, daß in radioaktiven Mineralien Höfe niemals beobachtet werden (z. B. um Zirkon in Orthit). Wo das im Hofe liegende Mineral gewöhnlich keine radioaktiven Bestandteile besitzt (wie Apatit), ist der Hof vielleicht einem kleinen, darin enthaltenen, radioaktiven Einschlusse zuzuschreiben. (Geol. Mag. 7. 15—19; Ztschr. f. Kristallogr. 52. 416. 8/7. Ref. BOWMAN.)  
ERTZOLD.)

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate*. VIII. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind: 1. Die Formel des Botryogens ist statt  $Mg_2[FeOH]_2[SO_4]_4 + 14aq.$  besser  $[HOMg]_2[FeOH]_2[HSO_4]_2[SO_4]_2 + 12aq.$  zu schreiben. Dieser Schreibweise entspricht auch die Strukturformel  $HO-Fe \left\langle \begin{matrix} SO_4H \\ SO_4MgOH \end{matrix} \right\rangle + 6aq.$  — 2. Zwischen Botryogen u. Römerit bestehen kristallographische Analogien, welche es wünschenswert erscheinen lassen, die kristallographischen Konstanten folgendermaßen zu schreiben: Botryogen:  $a : b : c = 1,2245 : 1 : 0,8263$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99^\circ 35'$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; Römerit:  $a : b : c = 1,2992 : 1 : 0,8302$ ;  $\alpha = 94^\circ 44'$ ,  $\beta = 99^\circ 16'$ ,  $\gamma = 87^\circ 22'$ . — 3. Ebenso bestehen zwischen Botryogen u. Copiapit unverkennbare physikalische u. kristallographische Analogien, welche durch Änderung der Aufstellung der Copiapitkrystalle besser zum Ausdruck gebracht werden könnten. Doch müssen vorerst die Zweifel, welche über die Richtigkeit der LINCKSchen Beobachtungen (Ztschr. f. Kristallogr. 15. 14) aufgetaucht sind, durch neue Messungen beseitigt werden. — 4. Es gibt zweierlei Copiapite, welche alle von gelber Farbe sind und kristallographisch bis jetzt nicht unterschieden werden konnten. a) Die an zweiwertigen Basen freien normalen Copiapite, denen die empirische Formel  $[HOFe]_4[HSO_4]_2[SO_4]_3 + 15aq.$ , bzw. die Konstitutionsformel I. zukommt; b) RO-haltige Copiapite, welche durch Anlagerung des Radikals  $[RSO_4] + xaq.$  an das Molekül des normalen Copiapits erklärt werden können, und von denen 3 verschiedene Glieder II., III. u. IV. zu existieren scheinen. — 5. Das Halhydratwasser des Magnesiumvitriols entweicht bei  $240^\circ$ , das des Zinkvitriols bei  $185^\circ$  bei genügend langem Erwärmen vollständig; dabei tritt die eine Hälfte rasch, die andere Hälfte dagegen sehr langsam aus der Verb. aus,

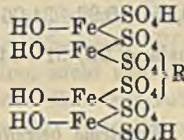
I.



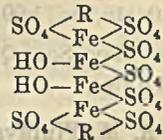
II.



III.



IV.



+ 18aq.

+ 25aq.

so daß auch darin ein Zeichen für die ungleiche Bindung der beiden Wasserstoffatome und ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel  $\text{HOR}^n\text{—SO}_3\text{H}$  gesehen werden kann. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 372—98. 8/7. 1913. [17/12. 1912.] Graz.) BLOCH.

F. Cohen, *Notizen über Azuritkrystalle von Broken Hill*. Es werden Krystalle von dreierlei Habitus beschrieben, an denen sich ergibt 0,856085:1:0,885852,  $\beta = 87^\circ 38'$ . (Journ. Roy. Soc. New. South Wales 44. 577—83; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 419. 8/7. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Grothina, ein neues Mineral*. Vorläufiger Bericht. Das Mineral bildet kleine, gut ausgebildete Krystalld tafeln mit Hochglanz, vollständig durchsichtig u. farblos.  $a:b:c = 0,4575:1:0,8484$ . Beim Glühen am Platindrahte werden sie weiß und undurchsichtig, ohne zu schmelzen. Heiße HCl wirkt fast gar nicht ein, w.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt keine HF, obwohl ihre Anwesenheit nicht ausgeschlossen erscheint. Jedoch war das zur Verfügung stehende Material zum einwandfreien Nachweis zu gering. Die schwefelsaure Lsg. wurde nach dem Abdampfen in W. aufgenommen, unl. bleibt  $\text{SiO}_2$ , in Lsg. gingen Al-, Fe- u. Ca-Verbb. Vf. nennt das Mineral Grothina, im Andenken an seinen Lehrer PAUL GROTH. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 801—3. 31/5. Palermo. Mineralog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. M. Finlayson, *Die erzführenden Pegmatite von Carrock Fell (Cumberland) und die genetische Bedeutung von Wolframerzen*. Der Wolframit und Scheelit von Carrock Fell kommen in Quarzgängen in einem Greisen vor. Die Gänge führen auch Apatit, Glimmer, Arsenkies u. zuweilen Molybdänglanz, sowie kleine Mengen von Tungstit und Molybdit, auch gediegen Wismut, Bismutin und Grünlingit sind gefunden worden, dagegen fehlen pneumatolytische Bildungen. Augenscheinlich sind die Quarzgänge pegmatitische Intrusionen, in denen Quarz u. Wolframit gleichzeitig entstanden sind, während Arsenkies u. Scheelit sekundären (metasomatischen) Ursprungs sind. Analysen: *Apatit* (blaßgelbe bis grüne Prismen): 54,11 CaO, 40,56  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,98 F, 0,66 C, 0,87  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,05  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,24 MgO. — *Wolframit*: 76,24  $\text{WO}_3$ , 16,39 FeO, 6,05 MnO, 1,05 CaO, 0,11 MgO.

Wolframerze kommen auf verschiedene Weise vor: 1. als ursprüngliche Bestandteile eines Granits (Chesterfield, Massachusetts); 2. in Pegmatit, und zwar a) ohne Turmalin (Carrock Fell), b) in der Paragenesis Wolframit-Zinnerz-Turmalin (südliche Black Hills, South Dakota), c) mit Sulfiden (Sadisdorf bei Altenberg); 3. in pneumatolytischen Gängen mit Zinnerz u. Turmalin (Cornwall); 4. in Kontaktlagerstätten (Trumbull, Connecticut, Pitkäranta in Finland); 5. in gewöhnlichen Spaltengängen (Quebeck). (Geol. Mag. 7. 19—28; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 416 bis 417. 8/7. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. E. Connah, *Über den Granatfels von Chillagoe (Queensland)*. Gelbbraune Granaten aus einem Granatfels in der Nähe der Grube „Dorothy“ hatten folgende Zus. bei D. 3,429.

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MnO	CaO	$\text{H}_2\text{O}$ (geb.)	$\text{CaCO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$ (hydr.)	Summe
38,10	18,79	1,00	9,75	0,22	31,06	0,46	0,57	0,12	100,07.

(Proc. Roy. Soc. Queensland 22. 31—34; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 419. 8/7. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. M. Finlayson, *Probleme betreffend die Erzablagerungen auf den Blei- und Zinkerzgängen Großbritanniens*. Analysen des Nebengesteins der Blei- u. Zinkgänge

verschiedener Lokalitäten deuten darauf hin, daß die Erze, sowie der Flußspat u. Baryt aus tiefliegenden eruptiven Gesteinsmassen stammen u. nicht durch Lateralsekretion von dem Nebengestein des Ganges herrühren, und zwar sowohl in Kalken als in den älteren Schiefen und Graniten, mit Ausnahme der „Flats“ u. „Pipes“ in den Carbonkalken von Derbyshire, wo wahrscheinlich sekundäre Umbildung stattgefunden hat. Die Metalle dürften als Bicarbonate oder Sulfide in alkalisulfidischer Lsg. emporgeführt worden sein, das Barium als Bicarbonat. Als Überbringer dienten in Schiefer- oder in granitischen Gesteinen juvenile Quellen, während im Kalk die Erze eine vielfache Umlagerung durch meteorische Wasser erlitten haben müssen. Das Ca des Flußspats rührt meist aus dem Nebengestein her. Unter den Gangarten ist Kupferkies die älteste, worauf der Reihe nach Flußspat, Zinkblende, Bleiglanz u. Pyrit folgten. Das Nebengestein hat die Erzbildung durch seine physikalische Beschaffenheit, aber auch chemische Zus. beeinflußt, Kalk und Dolomit sind die günstigsten Nebengesteine für die B. von Blei- und Zinkerzen. Verss. mit verschiedenen gepulverten Gesteinen (Kaolin, Kalke, Dolomite, Kalkspat, Kohlschiefer, Retortenkohle, Paraffin), wobei das Pulver mit Bleinitrat- oder Zinksulfatlg. geschüttelt und 4—5 Tage stehen gelassen wurde, zeigten, daß das Metall stets mehr oder weniger (92—9%) präcipitiert wurde. Kaolin war dabei am wenigsten, die Carbonate waren am meisten wirksam. Blei wurde stets leichter als Zink gefällt. (Quart. Journ. Geol. Soc. 66. 299—327; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 414 bis 415. 8/7. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

**R. A. Farquharson**, *Die Platinseifen von Orepuki, Neuseeland*. Platin kommt in Neuseeland vor 1. auf dem Thames Goldfield, Prov. Auckland (Körner u. Krystalle in einem Goldquarzgang mit Pyrit); 2. an dem „Wade“ bei der Stadt Auckland (wahrscheinlich in Serpentin); 3. auf dem Takaka Goldfield, Prov. Nelson (Osmiridium u. Platiniridium mit Magneteisen, Granat u. Ilmenit in goldführendem Konglomerat); 4. auf der Insel Stewart (Seifenplatin u. -gold); 5. am Georgefluß, Milford Sound, Otago (mit Awaruit, wahrscheinlich aus Serpentin, bezw. Dunit); 6. in der Nähe von Orepuki, Otago (in Seifen u. Strandablagerungen). Rundliche oder eiförmige Schuppen (selten Körner) vom letzten Orte bestanden aus: 74,61 Pt, 1,30 Ir, 1,36 Pd, 3,52 Rh, 0,39 Au, 5,08 Fe, 0,15 Cu, 14,32 Osmiridium, Spur Os, 100,73 Summe. Im Iridosmiumrückstand 59,63% Ir. Der in der Nähe stehende Gabbro enthält kein Pt, letzteres stammt wahrscheinlich aus im Hinterlande vorkommendem Serpentin. (Trans. New Zealand Inst. 43. 448—82; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 419. 8/7. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

**F. P. Mennell**, *Bemerkungen über einige Diamanten führende und sie begleitende Gesteine*. Nach Vf. sind Kalkspatleisten aus einem sogenannten „Gang“ (von unverwittertem Gestein) in dem Blue Ground der Kimberleygrube Pseudomorphosen

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	Summe	D.
1.	40,43	4,94	19,13	2,12	8,66	0,12	4,44	20,33	—	100,17	3,72
2.	40,44	6,51	23,69	0,32	11,38	0,60	9,86	7,72	—	100,52	3,75
3.	39,87	4,95	21,47	0,26	8,10	0,23	12,32	12,89	—	100,09	3,64
4.	53,93	5,97	1,90	0,70	2,67	—	13,11	20,08	1,63	99,99	—

nach Melilith, u. ist der Blue Ground nicht eine Breccie, sondern ein Umwandlungsprod. eines ultrabasischen, Melilith führenden Gesteins. Vf. hält auch die Eklogitknollen für Einschlüsse metamorpher Gesteine, nicht aber für Ausscheidungen aus dem Blue Ground. Im Diamanttrichter der Kolossusgrube am Bembezifluß in Rhodesia sind die gelbbraunen Granaten aus den Eklogitknollen von dem tiefroten Pyrop des Blue Ground verschieden. Weder die Granaten, noch die Diamanten

des Blue können aus dem Eklogit herrühren. Analysen (W. C. HANCOCK): 1. *Pyrop* aus dem Blue Ground, 2. orangefarbener und 3. rötlicher *Granat* aus Eklogit, 4. tiefgrüner *Chromdiopsid* mit deutlicher Absonderung nach (100), alle von der Kolossusgrube. (Rep. South African Ass. Adv. Sei. 1908. 104—5; Ztschr. f. Kristallogr. 52. 418. 8/7. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**Emilio Tacconi**, *Vorläufige Mitteilungen über die Vulkangruppe von Monte Narcao bei Sucois (Sardinien)*. Nach einer Besprechung der einschläglichen Literatur schildert Vf. seine eigenen Verss. Im allgemeinen lassen sich zwei Hauptgesteinstypen unterscheiden, welche scheinbar zwei verschiedenen Eruptionsphasen entstammen. 1. Eine kompakte braune oder durch Verwitterung rötliche Formation mit zahlreichen Einsprengungen von weißlichen Feldspäten und gelbgrünen, rhombischen Pyroxenen. Außerdem schwarze, prismatische Krystalle, identifiziert als Augit. Dieser häufig treten Hornblende, Olivin u. Mika auf neben wenig saurem Labradorit. Das Grundgestein kann auf Grund der Analyse aufgefaßt werden als Hypersten-Augit-Andesit. In % wurden ermittelt:

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
58,27	Spuren	17,80	5,29	3,87	1,57	6,01	2,01	1,02	2,98.

2. Ein rotes, teilweise violettes, teilweise hellrotes Mineral in einer Dicke von 10—20 m von schwammigem, bimssteinartigem Gefüge mit wenig krystallinischen Einsprengungen. Unter letzteren sind vorwiegend Sanidin, neben Olivin, rhombischem Pyroxen und Magnetit. Das grünweiße bis gelbliche Grundgestein ergab als %ige Zus.:

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO
70,44	Spuren	15,54	3,26	0,69	Spuren
MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
0,76	1,63	1,12	4,59	Spuren	1,40.

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 803—10. 31/5. Pavia. Mineralog. Inst. der Univ.) GRIMME.

## Analytische Chemie.

**A. Sander**, *Gasanalyse*. Bericht über den Stand im Jahre 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 57—68. 1/8.) BLOCH.

**A. G. Barladean**, *Aqua destillata in medizinischer und pharmazeutischer Praxis*. Eine Literaturzusammenstellung über die Reinheitsbestst. vor allem mit Hinsicht auf seine Verwendung in der Salvarsantherapie. Als exakte Prüfungsmethoden werden das biologische Verf. mittels Spirogyra, womit man noch 1 Teil Cu in 1000 Millionen Teilen W. feststellen kann, u. die Best. der Leitfähigkeit empfohlen, welche noch 0,000 000 04 g Äquivalent Salze in 1 l anzeigt. (Pharm. Zentralhalle 54. 787—94. 7/8. Bern. Botan. Inst. der Univ.) GRIMME.

**Helen Masters** und **Henry Llewellyn Smith**, *Das Verhalten von Calcium- und Magnesiumsalzen gegen Seifenlösungen und die Bestimmung der Härte des Wassers*. Eine mit Ca-Salz eingestellte Lsg. von Natriumoleat kann zur Best. der Härte Mg-haltiger Wässer nicht benutzt werden, da das wl. Magnesiumoleat anscheinend bei der Abscheidung Natriumoleat mitreißt. Mit Seifen gesättigte Fett-

säuren erhält man bessere Resultate; besonders ist *Kaliummyristat* geeignet, das eine beständige Seifenlsg. bildet und mit Ca- und Mg-Salzen und beiden zusammen genaue Resultate liefert; Kaliumpalmitat hat den Nachteil, daß sich aus seiner Lsg. saure Seife abscheidet. (Journ. Chem. Soc. London 103. 992—98. Juni. London. Kings College for Women.)

FRANZ.

**B. Mozejko**, *Mikrotechnische Mitteilungen. XI. Über das Verhalten des Berlinerblaus (leicht löslich Ia Grübler) gegen Eiweißkörper.* Das l. Berlinerblau wird nur durch solche Eiweißkörper ausgefällt, die sauer reagieren. Neutralisiert man die Eiweißkörper, so bildet sich kein Nd. mehr. Der früher (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 516; C. 1913. I. 2178) beschriebene Einfluß des Zuckers auf Gelatine besteht darin, daß dadurch die Acidität der Gelatine neutralisiert wird. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 66—67. 24/6. [6/3.] Warschau.)

KEMPE.

**F. Zieglwallner**, *Nachtrag zum Aufsatz: „Über die Fixierung und Färbung von Glykogen und die mikroskopische Darstellung desselben gleichzeitig neben Fett.“* (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 152; C. 1911. II. 1709.) Eine kurzdauernde Erwärmung des zur Fixierung benutzten alkoh. Chromosmiumessigsäuregemisches bis 40° hat keine schädliche Wrkg. Das erwähnte Gemisch bereitet Vf. in einfacherer Weise folgendermaßen: Chromsäurelsg. in Aq. dest. (10%) 1,5 ccm, Osmiumsäurelösung in Aq. dest. (2%) 4,0 ccm, Eisessig 1,0 ccm, A. (75%) 13,5 ccm. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 72. 24/6. [9/3.]

KEMPE.

**Knublauch**, *Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen.* Für die Zers. von organischen Substanzen genügt eine viel geringere Menge konz.  $H_2SO_4$  u. Hg als bei N-Bestst. üblich ist. Bei vielen Verbb. ist Hg-Zusatz unnötig, z. B. bei Doppelcyanüren, bei manchen sogar nachteilig, namentlich bei Rhodansalzen und Ferrocyanalzen. Der Stickstoff solcher Verbb. wird leicht durch Glühen mit Natronkalk quantitativ in  $NH_3$  übergeführt. Dieser Weg empfiehlt sich bei der Analyse von Gasreinigungsmasse. Bei Anwendung von Hg oder CuO setzt der Vf. diese Substanzen erst zu, nachdem einige Zeit nur mit  $H_2SO_4$  gekocht und das Rhodansalz schon zersetzt ist. Für die Zers. verwendet der Vf. ein Kölbchen, dessen verjüngter Ansatz am Boden annähernd 8 ccm faßt. Bei Anwendung von nur 7 bis 12 ccm S. u. wenig Hg oder CuO beträgt die zu destillierende Fl. nur 50—60 ccm. Der Kolben wird von der Firma STRÖHLEIN in Düsseldorf geliefert. Bei der Zers. der Hg- $NH_3$ -Verbb. mit Zinkstaub muß eine bestimmte Menge freies Alkali vorhanden sein. Zum Zers. mit  $H_2S$  ist Schwefelleber in fester Form sehr geeignet. In der alkalischen Fl. ist keineswegs stets alles  $NH_3$  gebunden, es hängt das nicht etwa nur von der Menge Hg ab, sondern namentlich von der Menge des freien Alkalis. Man neutralisiert zweckmäßig bei hohem N-Gehalt zunächst nur annähernd mit Alkalilsg., und fügt erst beim Aufsetzen des Stopfens für die Dest. NaOH in fester Form u. dann ein Stückchen Schwefelalkali zu. Zinkstaub wird zugesetzt, bevor vollständig alkal. gemacht worden ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 425—31. 25/7. [4/6.] Köln-Ehrenfeld.)

JUNG.

**Haripada Bhattacharyya**, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in Stahl.* Der in üblicher Weise aus Stahl erhaltene Nd. des Ammoniumphosphormolybdats wird zur Entfernung des Fe mit 1%ig.  $HNO_3$  gewaschen und diese mit 1%ig. Lsg. von  $KNO_3$  verdrängt. Dann wird der Nd. samt dem Filter in einer 200 ccm-Flasche mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH behandelt und der Überschuß davon mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl oder  $HNO_3$  und Phenolphthalein zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0,000 129 g P. Bei Anwendung von 1 g Stahl gibt das Prod. aus 0,0129

und der Zahl der verbrauchten cem  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH den %-Gehalt an P. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 738—39. 31/7. Ishapore Gun and Shell Factory, Bengal.)  
RÜHLE.

E. Baschieri, *Betrachtungen über die Tschermaksche Methode für die Bestimmungen der Kieselsäuren*. Vf. hat den Apophyllit von der Seiser Alp und den Datolith von Serra dei Zanchetti mit verschiedenen SS. bestimmter Konzentration zersetzt, um festzustellen, ob die Natur der angewandten SS. auf die Zus. der nach der TSCHERMAKSchen Methode erhaltenen Kieselsäuren einen merklichen Einfluß ausübt. Die Zers. geschah bei Zimmertemp., und die Einw. der SS. dauerte ca. 18 Monate. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die Kieselsäuren des Apophyllits und Datoliths eine bedeutende Stabilität besitzen; auch spricht für die Richtigkeit der TSCHERMAKSchen Methode, daß verschiedene Forscher an demselben Material übereinstimmende Resultate erhalten haben. Wenn die TSCHERMAKSchen Kieselsäuren auch nicht vollständig Adsorptionsverb. seien, so dürften die letzteren doch dabei eine Rolle spielen. ZAMBONINI bemerkt dazu, daß verschiedene Autoren zu gleichen Resultaten kommen müßten, wenn sie ihre Verss. unter genau denselben Bedingungen ausführten. (Processi verbali Soc. Tosc. di Sc. Natur. in Pisa 19. 84—87; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 407. 8/7. Ref. ZAMBONINI.)  
ETZOLD.

A. R. Scott, *Analyse von Ferrotitan*. Die Legierung wird mit  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen; der in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. Teil. der Schm. wird nach dem Glühen als  $\text{SiO}_2$  gewogen; letzteres enthält etwas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , von denen ersteres nach Verflüchtigung des  $\text{SiO}_2$  aus salzsaurer Lsg. gefällt wird, während  $\text{TiO}_2$  aus der Gewichts-differenz gefunden wird. Die Lsg. wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt, mit wenig  $\text{HCl}$  gerade geklärt, mit viel Thiosulfat gekocht, und der stark geblühte Nd. als  $\text{TiO}_2$  gewogen. Das Filtrat wird bis zur Klärung wiederholt eingekocht, mit  $\text{Br}$  oxydiert, von eventuell noch vorhandenem  $\text{TiO}_2$  abfiltriert und mit  $\text{NH}_3$  gefällt;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden zusammen gewogen und das  $\text{Fe}$  dann titriert. Aus dem Filtrat wird schließlich  $\text{Mn}$  durch  $\text{Br}$  und  $\text{NH}_3$  gefällt. (Chem.-News 108. 52—53. 1/8. Gatley. Old Hall Road.)  
FRANZ.

Thomas Matthew Finlay und Alexander Charles Cumming, *Die Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat und Zinkpyrophosphat*. Die Best. des Zinks als Phosphat (DAKIN, Ztschr. f. anal. Ch. 39. 273; C. 1900. II. 496) gibt gelegentlich schlechte Resultate. Als Ursache hiervon wurde gefunden, daß aus Na- und K-haltigen Lsgg.  $\text{ZnNaPO}_4$ , das leicht hydrolysiert wird, und  $\text{ZnKPO}_4$  gefällt werden. Aus saurer Lsg. ist die Fällung unvollständig. Mit saurem Natriumammoniumphosphat erhält man nur richtige Resultate, wenn die Lsg. sorgfältig neutralisiert ist oder nach der Fällung schwach essigsauer gemacht wird. In Ggw. von Na-Salzen muß man aus neutraler, mit 5—10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzter Lsg. durch Ammoniumphosphat füllen; in Ggw. von K-Salzen muß der ebenso gefällte Nd. wieder gel., nochmals in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt und schließlich als Pyrophosphat gewogen werden. Das Verf. ist dann genau, aber etwas umständlich. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1004—10. Juni. Edinburgh. Univ. Chem. Department.)  
FRANZ.

E. Schowalter, *Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Mangan in Trinkwasser*. Das Verf. von HAAS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 392; C. 1913. I. 1630) kann nicht empfohlen werden, da die Ausschaltung der Chloride durch Kochen mit Persulfat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur schwer gelingt. Vf. schlägt deshalb folgende Abänderung des MARSHALLschen Verf. vor (vgl. HAAS, l. c.): 100 cem W. werden mit 10 cem  $\text{HNO}_3$  eingedampft, der Rückstand mit neuen 10 cem  $\text{HNO}_3$  zur Trockne gebracht und mit 5 cem  $\text{HNO}_3$  und 10 cem W. gelöst.

Dann wird filtriert, ausgewaschen, bis insgesamt 35 ccm Filtrat erhalten wurden, 5 ccm  $\text{HNO}_3$  u. 1 g  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  zugefügt, zum Sieden erhitzt, 10 Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. 1 : 20 zugegeben und vom Beginn des Auftretens der roten Färbung an  $1\frac{1}{2}$  Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf 50 ccm aufgefüllt und mit einer Vergleichslsg. verglichen. Zweimaliges Eindampfen mit je 10 ccm  $\text{HNO}_3$  genügt auch bei höherem NaCl-Gehalte (0,5 g in 1 l); ein Gehalt an Fe von 10 mg in 1 l stört nicht. (Ztschr. f. Unters. Nabrags.- u. Genußmittel 26. 104—8. 15/7. [6/5.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

W. C. Reibling, *Vorschläge zur Gewährung von Sondervergütungen beim Einkauf von Portlandzement*. Gestützt auf die Ausführungen von REIBLING u. REYES (The Philippine Journ. of Science 7. 135; C. 1913. I. 664), wird die Prüfung von Portlandzement unter Hervorhebung ihrer Verbesserungsbedürftigkeit besprochen. Es wird empfohlen, gewisse Mindestanforderungen an solchen zu stellen, und zur Erlangung besonders guter Ware bei Einhaltung oder bei Überschreitungen dieser Grenzen dem Verkäufer Sondervergütungen nach bestimmten Sätzen zu gewähren. (The Philippine Journ. of Science A. 8. 107—24. April. Manila, P. I. Section A. General, Inorganic and Physical Chemistry, Bureau of Science.) RÜHLE.

F. Rachel, *Formaldehydnachweis in Nahrungsmitteln*. Vf. hat die Methode FRIESES (C. 1908. I. 301) zum Nachweise von Formaldehyd in Milch etwas modifiziert zu seinem Nachweise in Fleisch, Kaviar und Fischwaren verwandt. Er arbeitet wie folgt: Die Probe wird nach dem Versetzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in der üblichen Weise mit Wasserdampf destilliert. 1—2 ccm des Destillats werden mit 4 ccm formaldehydfreier Milch u. 10 ccm  $\text{HCl}$  (D. 1,19), die in 300 ccm 1 Tropfen 25%ig.  $\text{HNO}_3$  enthält, in einem Schüttelzylinder kräftig durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Formaldehyd tritt sofort eine Blaufärbung ein. Da die Rk. nur mit Spuren Formaldehyd eintritt, nicht mit größeren Mengen, so empfiehlt es sich, bei negativem Ausfall das Destillat mit W. zu verd. und die Rk. noch einmal auszuführen. Will man feststellen, ob Formaldehyd frei oder gebunden zur Konservierung benutzt war, wird eine andere Probe ohne  $\text{H}_3\text{PO}_4$  destilliert. Tritt im Destillat die Rk. nicht ein, so liegt eine Konservierung mit Hexamyleutetramin oder ähnlichen Verbb. vor. (Pharm. Zentralhalle 54. 759—61. 31/7.) GRIMME.

Venkata Rao u. B. Tollens, *Über die Bestimmung der Cellulose mittels Salpetersäure*. Vf. haben die Methode von DMOCHOWSKI und TOLLENS (Journ. f. Landw. 58. 1; C. 1910. II. 246) folgendermaßen vereinfacht: Das Erhitzen der erforderlichen Fll. wurde stets in derselben WATTENBERG'schen Schale von 200 ccm Inhalt ausgeführt. Die Flüssigkeiten wurden mittels eines umgekehrt eingetauchten, mit Leinen oder gehärtetem Filtrierpapier bedeckten Trichters, dessen große Öffnung mit einer angeschmolzenen, fein durchlöcherten Platte bedeckt war, abgesogen. Zuletzt wurden die mit  $\text{HNO}_3$  usw. behandelten Cellulosen im Goochiegel gesammelt, getrocknet, gewogen, dann verascht und wieder gewogen. Die Differenz gab die Cellulose an. Die Methode wurde an einer Anzahl Substanzen geprüft u. mit dem Verf. von CROSS und BEVAN (Journ. Chem. Soc. London 55. 199) u. dem Verf. von KÖNIG verglichen. Das Verf. von CROSS u. BEVAN lieferte die größten Zahlen. Die Faktoren, die nötig sind, um die nach dem Verf. von DMOCHOWSKI und TOLLENS erhaltenen Zahlen auf die nach CROSS und BEVAN erhaltenen zu bringen, sind je nach dem untersuchten Material verschieden und müssen durch weitere Verss. ermittelt werden. (Journ. f. Landw. 61. 237—44. 21/7. Göttingen. Agrikult.-chem. Lab. der Univ.) KEMPE.

G. Sonntag, *Die „Methode von Gabriel Bertrand“ zur Zuckerbestimmung.* M. ROSENBLATT (Biochem. Ztschr. 43. 478; C. 1912. II. 1401) bezeichnet als „Methode von GABRIEL BERTRAND“ ein Verf. zur Best. des beim Kochen von Zuckerlsg. mit alkal. Cu-Tartratlsg. erhaltenen Kupferoxyduls, das auf der Reduktion von Ferrisulfat durch das  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Titration des entstandenen Ferrosulfats mit Permanganatlsg. beruht. Vf. weist nach, daß diese Methode im Prinzip schon längst vor BERTRAND bekannt war, und auch vom Vf. selbst, auf Grund jener älteren Angaben schon vor Jahren (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 19. 447; C. 1903. I. 998) eingehend beschrieben wurde. Die Bezeichnung „BERTRANDSche Methode“ kommt somit dem Verf. keineswegs zu. (Biochem. Ztschr. 53. 501—3. 24/7. [28/5.])

RIESSER.

Vl. Staněk, *Über Konservieren von Rübensäften zu analytischen Zwecken.* Hierzu brauchbare Stoffe müssen zuverlässig konservieren, ihre Löslichkeit muß so gering sein, daß sie direkt ohne Abwägen im Überschusse zugesetzt werden können, sie dürfen weder Zucker, noch Nichtzucker fällen, Saccharose nicht invertieren, nicht optisch-aktiv sein, die optisch-aktiven Stoffe der Saftprobe nicht beeinflussen und FEHLINGSche Lsg. nicht reduzieren. Flüssige Mittel müssen schwerer als der Saft sein, damit sie beim Abgießen des Saftes am Boden des Gefäßes zurückbleiben. Von den untersuchten Stoffen genügten den genannten Anforderungen allein *Thymol* und *Chlorkohlenstoff*. Chlf. und  $\text{CS}_2$  sind zu l. und reagieren auch mit FEHLING-scher Lsg. Am wirksamsten desinfiziert Chlf. (infolge seiner großen Löslichkeit), dann folgen Thymol,  $\text{CS}_2$  und Chlorkohlenstoff. Schwach infizierte, alkal. Säfte ändern sich nach Zusatz von Thymol beim Aufbewahren nicht; stark infizierte Säfte können selbst mit Thymol nicht konserviert werden; sie müssen vor dem Zusatz des Thymols sterilisiert werden; indes wirken auch dann noch die Zersetzungsprodd., insbesondere die organischen SS., schädlich (invertierend). Es gibt mithin zurzeit kein ganz verlässliches Konservierungsmittel für Rübensäfte. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 501—9. Juli-August. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

J. Urban, *Über die Bestimmung des Reinheitsquotienten normaler Digestions-säfte mittels des Eintauchrefraktometers.* Da normale Lsgg. zu stark getrübt waren, mußte STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 175; C. 1913. I. 743) halbnormale Lsgg. verwenden. Um diesen Nachteil zu verd. Lsgg. zu vermeiden, klärt Vf. mit Infusorienerde. Der Digestionskolben wurde mit der 4-n. Menge Rübenbrei, 308 cem W. u. 5 g reiner Infusorienerde beschickt,  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $80^\circ$  digeriert, abgekühlt und ein Teil der Fl. filtriert; das Filtrat war klar, wenn auch gefärbt, und anstandslos nach refraktometrieren. Der im Kolben verbliebene größere Teil des Digestionssaftes wurde mit 5 g trockenem, basischem Bleiacetat geschüttelt, dann filtriert und polarisiert. Auf diese Weise konnten die Reinheitsquotienten normaler Digestionssäfte mittels des Refraktometers bis auf 0,2—0,4% genau ermittelt werden. Von 2 Tabellen enthält die eine die Vielfachen von 0,26048 für einen Zuckergehalt von 14—21,9%, die andere Teilstriche des Refraktometers und die zugehörigen Trockensubstanzmengen in 100 cem Saft (nach WAGNER); die Korrektionsstabelle nach STANĚK (l. c.) wurde dabei benutzt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 510—14. Juli—August. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

H. Pellet, *Zur Frage der Zuckerbestimmung in der Rübe. Warme und kalte Digestionsmethode. — Einfluß der reduzierenden Zucker.* (Vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 328; C. 1913. I. 745.) Einige Bemerkungen zu den Ausführungen von STROHMER und von SACHS (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 13. 1 und 11; C. 1913. I. 849). Das PELETSche Verf. der k. wss. Digestion bei Anwendung des SACHS-LE DOCTESchen App. ist auch für die direkte Unters.

ganzer Zuckerrüben brauchbar, wie auch SACHS (l. c.) erwähnt. Wenn STROHMER (l. c.) meint, daß man bei dem w. Digestionsverf. mit der Erhitzung des Breies nicht zu weit gehen dürfe, da sonst so viel optisch-aktiver Nichtzucker in Lsg. übergehen könne, daß zu dessen Fällung der übliche Bleiessigzusatz nicht ausreiche, so ist Vf. auf Grund seiner Unterss. der Ansicht, daß diese durch ausreichenden Zusatz von Bleiessig völlig ausgefällt werden können. Unterschiede in den Ergebnissen der w. und der k. Digestion, auf Grund deren die Anwendung der w. wss. Digestion für alle Fälle vorgeschlagen worden ist, sind im allgemeinen nicht durch das V. größerer Stückchen in dem für die k. Digestion bestimmten Rübenbrei verursacht — was durch die Wahl eines entsprechenden Zerkleinerungsapp. vermieden werden kann —, sondern durch den Gehalt der Rüben an Invertzucker; dieser kann je nach den Umständen bis auf 0,40% steigen. Da unter den Bedingungen der h. wss. Digestion die Linksdrehung der Lävulose vernichtet worden ist, ohne daß die Lävulose selbst zerstört wurde, so kann die PELLETSCHE h. wss. Digestion gegen die k. wss. Digestion Ergebnisse liefern, die um 0,1—0,15 u. mehr höher sind. In solchem Falle wird das zweite Verf. richtigere Werte liefern als das erste; um dies zu entscheiden, empfiehlt es sich, die h. Digestion zunächst mit W. allein durchzuführen und erst der erkalteten Fl. Bleiessig zuzufügen; tritt dann noch eine Abweichung zwischen beiden Verff. ein, so kann erst dann die ungenügende Feinheit des Rübenbreies als Ursache dafür angesehen werden. Zur Best. des wirklichen Rohrzuckergehaltes der Rübe, wenn die Vorunters. Ggw. von Invertzucker ergeben hat, ist die Inversion nach CLERGET vorzunehmen, zu deren Durchführung Vf. die Ermittlung der direkten Polarisierung in Ggw. von  $\text{SO}_2$  (vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 335; C. 1913. I. 745) empfiehlt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 523—25. Paris.) RÜHLE.

F. Strohmeyer, *Über das Verhalten von Raffinade gegenüber Fehlingscher Lösung unter den Bedingungen der Herzfeldschen Invertzuckerbestimmungsmethode.* Es ist bekannt, daß völlig invertzuckerfreie Raffinade, auch chemisch reine Saccharose unter den genannten Bedingungen ein geringes Reduktionsvermögen zeigt, das auf einer Inversion der Saccharose in alkal. Lsg. beruht, deren Größe von dem Grade der Alkalität der Lsg. und der Zeitdauer des Kochens abhängt. Bei Unters. von 175 Proben raffinierten Krystallzuckers, der frei von Farbstoff und Invertzucker war, nach obengenanntem Verf. konnten Cu-Ausscheidungen von 11—49 mg beobachtet werden. Gleichzeitig haben diese Unterss. gezeigt, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Gehalten an organischem und anorganischem Nichtzucker einerseits u. dem Reduktionsvermögen andererseits nicht nachweisbar sind, hauptsächlich wohl deshalb, weil nicht nur die Menge, sondern auch die Art des Nichtzuckers von Einfluß darauf sind. Ferner ergibt sich, daß es richtig ist, bei den Invertzuckerbest. in Rohzuckern Cu-Ausscheidungen unter 50 mg nicht zu beachten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 539—45.) RÜHLE.

J. Gerum, *Zur Fischeschen Reaktion.* Bei Honigen, die eine orangegelbe oder rötlichgelbe Rk. nach FIEBE geben bei einer verhältnismäßig großen Menge mit Ä. ausziehbarer Reaktionsprodd., bestand diese extrahierte M. hauptsächlich aus Cerotinsäure oder gelbem Wachs. Derartig reagierende Honige dürften demnach nach dem Vf. nicht mehr als zweifelhaft im Sinne der FIEBESchen Rk., sondern als negativ reagierend angesprochen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 26. 102—4. 15/7. [5/5.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Utz, *Über die Bestimmung des Fettes im Käse.* (Vgl. Vf. S. 88.) Es werden zunächst die verschiedenen hierfür empfohlenen Verff. besprochen. Nach ver-

gleichenden Untersuchungen des Vfs. eignet sich das Verfahren POLENSKES (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 33. 563; C. 1910. I. 1059) zu diesem Zwecke sehr gut; es gibt mit dem Verf. von BONDZYNSKI-RATZLAFF (vgl. KOOPER, S. 458) gut übereinstimmende Werte. Das GERBERSche Verf. mit Amylalkohol und auch das ohne solchen gibt bei Magerkäsen und zuweilen auch bei Fettkäsen ungenügende Werte. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 457—67. 1/8. München. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Lab. d. Kgl. Bayr. Militärärztl. Akad.) RÜHLE.

Walter E. Mathewson, *Die Identifizierung geringer Mengen von Farbstoffen durch Oxydation mit Brom*. Einige ccm der Farbstofflg. werden tropfenweise mit ca. der doppelten Menge der zur Entfärbung nötigen Menge Bromwasser, dann zur Aufnahme des überschüssigen Br mit Hydrazinsulfatlg. und schließlich mit überschüssiger Sodalg. versetzt; bei einer 2., analog behandelten Probe setzt man vor dem Alkalischemachen einige Tropfen wss.-alkoh.  $\alpha$ -Naphthollsg. zu. Eine Reihe von Farbstoffen liefern dabei charakteristische, zur Identifizierung brauchbare Farbenrkk. Für Naphtholgelb S, Tartrazin, Neucoccin, Amaranth, Echtröt C, Neurot L, Lichtgrün SF gelblich, Erythropin, Rhodamin B, Alizarinrot S, Safranin, Azocarmin G, Chinolin gelb, ferner Gelbholz-, Safran- und Cochenillefarbstoff sind die Färbungen mit Br, Hydrazinsulfat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\alpha$ -Naphthol tabellarisch zusammengestellt. — Im allgemeinen kann man annehmen, daß ein Teerfarbstoff vorliegt, wenn die Farblösung durch Br gebleicht u. durch Hydrazin wieder gefärbt wird, oder wenn die Färbung mit  $\alpha$ -Naphthol u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verschieden von der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein ist. (Chem. News 107. 265. 6/6. New York. Food and Drug Inspect. Lab.) HÖHN.

W. Vaubel, *Zur Kenntnis des Faktis*. Bei der Unters. von 8 Faktisorten, von denen 3 vom Fabrikanten als „weißer“, 5 als „brauner“ Faktis bezeichnet worden waren, fand Vf. 3,00—12,66% Schwefel, 0,03—7,62% Chlor u. 0,08—5,22% Asche. Eine der als „braun“ bezeichneten Faktisorten enthielt neben 12,66% S 7,02% Cl, während bei den anderen 4 braunen Faktisorten der Cl-Gehalt nur 0,03—0,40% betrug. Es ist deshalb anzunehmen, daß diese braune Faktisorte, ebenso wie die weißen, durch Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gewonnen worden ist. VZ. schwankte zwischen 110 und 282, SZ. zwischen 0,3 und 2,7. Die Bromzahlen betragen 24—130, aus denen sich zwischen 37,7 und 204,1 schwankende Jodzahlen berechnen. Die mit WIJSScher Lsg. direkt ermittelten Jodzahlen weichen von den aus den Bromzahlen berechneten erheblich ab. Sie schwanken zwischen 16,4 und 51,5. Es treten demnach bei der Einw. von Brom erheblich weitergehende Veränderungen ein als bei der Einw. von Chlorjod.

Aus den Ergebnissen seiner Unters. schließt Vf., daß für die Beurteilung von Faktis neben der Best. der anorganischen Bestandteile, sowie des S- und Cl-Gehaltes und der Ermittlung der VZ. und SZ. hauptsächlich die Ermittlung der Bromzahl und des eventuell frei vorhandenen oder leichter oxydierbaren S von Wichtigkeit ist. Die direkte Best. der Jodzahl scheint wenig Wert zu haben. Auf die Identität der zur Herst. des Faktis verwendeten Materiales kann aus diesen Bestst. nur mit großer Vorsicht geschlossen werden. (Gummi-Zeitung 27. 1254—55.)

ALEXANDER.

Hans Kantorowicz, *Prüfung und Beurteilung von Dampfmaschinenölen*. Bei der Best. der Teerzahl (vgl. SCHWARZ und MARCUSSON, S. 545) hat der Vf. versucht etwa resultierende Fehler dadurch auszuschalten, daß das Öl zunächst von der alkohol. Alkalilsg. getrennt, dann nochmals mit letzterer ausgeschüttelt u. die vereinigten Auszüge mit 30 ccm PAe. von Öl befreit und dann erst mit HCl zersetzt wurden. Dabei hat sich gezeigt, daß die so gefundenen Werte stets niedriger

ausfielen als die ohne Ausschüttelung mit Bzn. erhaltenen. v. SKOPNIK hat nachgewiesen, daß die Benzinwaschl. nach dem Eindampfen ein teeriges Prod. von beträchtlichem Alkaligehalt hinterließ. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 432. 25/7. [1/7.] Berlin.)  
JUNG.

W. Zänker und Karl Schnabel, *Über den Nachweis von freier Schwefelsäure auf Baumwolle*. Die Baumwolle vermag mit großer Energie Schwefelsäure aufzunehmen und festzuhalten. Behandelt man gut gereinigtes und abgekochtes Rohbaumwollgarn einige Zeit mit verd. Schwefelsäure (1:10) und spült dann mit dest. W. häufig und gut aus, bis die Spülflüssigkeit auch nach längerem Stehen keine saure Rk. mehr zeigt, so ergibt eine herausgenommene Probe bei der Prüfung mit Lackmuspapier diese Rk. sofort und auch nach vielwöchentlichem Liegen in dest. W. mit großer Deutlichkeit; sie verschwindet dagegen beim Spülen mit kalkhaltigem Leitungswasser schon nach kurzer Zeit, da der Kalk neutralisierend wirkt. Wie Zerreiβvers. ergaben, wirkt die zurückbleibende geringe Menge Schwefelsäure bei längerem Trocknen im Wassertrockenschrank bei 90—98° noch deutlich auf die Baumwolle ein, während eine nur mit reinem W. behandelte Probe nicht verändert wird. Es ist demnach praktisch unmöglich, die Schwefelsäure durch Behandlung mit dest. W. so vollständig aus der Baumwolle zu entfernen, daß keine saure Rk. der letzteren mehr erhalten werden kann. Deshalb sind manche der bisher üblichen Prüfungsverf. geringer Mengen Baumwolle auf geringe Spuren von Schwefelsäure nicht zweckmäßig.

Von den Vf. wird der Nachweis der sauren Rk. bei geringen Mengen freier S. so ausgeführt, daß eine kleine Probe von etwa 2—3 g in einer Platinschale zunächst stark angefeuchtet und dann auf dem Wasserbade soweit eingedampft wird, daß unter der Presse auf einem damit sehr stark zusammengepreßten Stückchen violetten Lackmuspapier gerade noch ein feuchter Rand entsteht. Dies ist der Fall, wenn die zu untersuchende Baumwolle etwa noch knapp die Hälfte ihres Gewichts an Feuchtigkeit enthält. Unter der Presse tritt hierbei nach einiger Zeit ein Ausgleich der so auf ein Minimum beschränkten Flüssigkeitsmenge zwischen den Capillaren der Baumwollfaser und des Papiers ein. Die Säuremenge teilt sich beiden gleichmäßig mit und vermag auf dem Papier noch eine sehr deutliche Rk. hervorzurufen, wenn im wss. Auszuge auf andere Weise nicht mehr geprüft werden kann. 0,25 mg Schwefelsäure auf etwa 2 $\frac{1}{2}$  g Baumwolle oder 0,01% Schwefelsäure ergeben bei dieser Art der Prüfung noch einen sehr deutlichen Farbumschlag des Papiers, während im wss. Auszuge, selbst auf der sehr viel empfindlicheren Lackmusseide, kein solcher mehr erhalten werden kann. Der Vers. muß gleichzeitig auch mit dest. W. angestellt werden. Die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure muß mindestens doppelt so groß sein, wenn man die Erkennung der sauren Rk. anstatt auf der Probe im wss. Auszuge vornehmen will. Die eine geringe Spur Schwefelsäure enthaltende Faser erscheint bei gleichem Aussehen und gleichem Wassergehalt viel feuchter.

Bei gefärbten Baumwollproben wird das Anfeuchten vorteilhafter mit A. u. Ä. ausgeführt, doch hat man sich durch einen Gegenvers. mit reiner Baumwolle davon zu überzeugen, daß diese Fll. vollkommen säurefrei sind. Das Eintrocknen hat hierbei, entsprechend dem geringeren spez. Gewicht der Fll., bis auf  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  des Gewichtes der Probe zu geschehen. Der Nachweis, ob die in gefärbten Textilproben enthaltene Säuremenge wirklich Schwefelsäure ist, braucht in vielen Fällen nach Feststellung der sauren Rk. nicht mehr geführt zu werden, da aus dem Arbeitsverf. usw. meistens schon ein Schluß auf die Art der vorhandenen S. gezogen werden darf. Einen weiteren Hinweis findet man, bei Nichtvorhandensein anderer ähnlich wirkender Substanzen, in einer etwaigen zerstörenden oder

doch wenigstens faserschwächenden Wrkg. Eine geringe Menge von freier Schwefelsäure wirkt nicht ohne weiteres zerstörend auf die Faser ein, sondern das Baumwollgarn nimmt im Gegenteil an Zerreißfestigkeit zunächst ganz erheblich zu (bis zu einem Maximum von etwa 30%). U. Mk. konnte aber keine deutliche Veränderung oder Quellung der Baumwollfaser festgestellt werden. Erst bei länger andauerndem Erhitzen findet auch hier eine so regelmäßige Abnahme der Festigkeit statt, wie sie der carbonisierenden Wrkg. der Schwefelsäure entspricht. — Steht eine größere Menge des zu untersuchenden Materials, mindestens 10—20 g, zur Verfügung, so wird die Schwefelsäuremenge groß genug sein, daß in der durch häufiges h. Auslaugen unter jedesmaligem starken Abpressen erhaltenen Flüssigkeitsmenge ein Nachweis möglich ist. Das Auslaugen wird auf dem Wasserbade in einer größeren Platinschale vorgenommen u. mit einem ziemlich genau in diese hineinpassenden Pistill jedesmal stark abgepreßt. Es konnten so in einer nur 0,01% enthaltenden Baumwollprobe 73,5% der Schwefelsäure extrahiert werden.

Die *quantitative Best. der Schwefelsäure* geschieht so, daß man die zu untersuchende Baumwollprobe in  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH bringt und den Überschuß der Lauge zurücktitriert. Die nachträgliche Fällung der titrierten Lsg. mit BaCl<sub>2</sub> gibt nur dann ein gutes Resultat, wenn Sulfate nicht vorhanden sind. — Alle untersuchten Verbandwatten enthielten erhebliche Mengen von freier Schwefelsäure. Diese S. rührt wohl von den beim Absäuern der Baumwolle benutzten Säurebädern her. Sie erteilt der Watte den bekannten knirschenden Griff, der fälschlich als ein Zeichen von Güte und Reinheit aufgefaßt wird. In einer als besonders gut empfohlenen *Verbandwatte* wurden 0,08% Schwefelsäure festgestellt. Die Vf. sind geneigt, die Ggw. von auch nur spurweise vorhandener freier Schwefelsäure für noch schädlicher zu halten als die Imprägnierung mit Salicylsäure u. Borsäureverbb. Sie verlangen von einem Verbandstoff neben größter Reinheit die vollkommene Abwesenheit von Säure. Auch die gerühmten aseptischen Eigenschaften des z. B. beim Einmachen viel verwendeten *Pergamentpapiers* sind jedenfalls auf einen hohen *Gehalt an Schwefelsäure* zurückzuführen. Es wurden beim Eintragen von fein geschnittenem Pergamentpapier in  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH 0,17% Schwefelsäure gefunden. Das Vorhandensein von freier Schwefelsäure im Pergamentpapier kann erhebliche Nachteile im Gefolge haben. (Färber-Ztg. 24. 260—63. 15/6. 280—82. 1/7. Lab. d. Färbereischule Barmen.)

BLOCH.

Alfred Schmidt, *Über den Nachweis freier Schwefelsäure auf Baumwolle*. Das von ZÄNKER u. SCHNABEL (vgl. vorstehendes Referat) festgestellte V. erheblicher Mengen von freier Schwefelsäure in den verwendeten *Verbandwatten* hat nichts Auffallendes, denn die *Verbandwatte* wird zum Schluß mit einer Seifenlsg. behandelt, aus welcher im allgemeinen durch Schwefelsäure die Fettsäure in Freiheit gesetzt worden ist. Diese Nachbehandlung wird vorgenommen, um der *Verbandwatte* den knirschenden Griff zu verleihen. Der Vf. teilt die Bedenken von ZÄNKER u. SCHNABEL gegen diesen Gehalt an freier Schwefelsäure, hat aber noch größere Bedenken gegen den Gehalt an freien Fettsäuren. Beim Bleichen bemüht man sich, eine vollkommene Entfettung der Baumwolle zu erreichen, nachträglich belädt man sie aber von neuem mit Fettstoffen. (Färber-Ztg. 24. 299. 15/7.) BLOCH.

Alfred C. Egerton, *Der Wärmetest. I. Schließbaumwolle. II. Nitroglycerin und Cordit. III. Theoretisches*. Bei einer Unters. über die Menge der während der Ausführung des Abeltests entwickelten Stickstoffoxyde unter Anwendung einer Methode zur Analyse geringer Gasmengen mittels in Tropfenform verwendeter Indikatoren erwies es sich als notwendig, auf eine Reihe von Momenten, die bei dem Test in Betracht kommen, näher einzugehen; schließlich gelangte der Vf. zu einer

Ausführungsform des Tests, die letzteren zu einer durchaus zuverlässigen Stabilitätsprüfung gestaltet. — Zunächst wurden eine Reihe von Testverss. mit Schießbaumwolle unter Verwendung von Jodkalistärkepapier als Indicator durchgeführt, meist mit öfterer Wiederholung an derselben Probe (vgl. ROBERTSON, SMART, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 130; C. 1910. I. 1650). In der Hauptsache ergab sich, daß der 1. Test mit ein und derselben Probe Schießbaumwolle immer niedriger als der 1. ausfällt; Evakuierung nach einem Test führt je nach dem Zustand der Schießbaumwolle u. anderen Umständen zu einem Steigen oder Fallen des Tests, bewirkt aber zunächst durchweg ein Fallen. Bei öfterer Wiederholung des Tests tritt zunächst ein Sinken, dann ein mehr oder weniger ausgesprochenes Ansteigen auf. Ggw. von Feuchtigkeit beeinflußt die Testzeit stark.

Die Vorgänge beim Test sind folgende: Beim Erhitzen der Schießbaumwolle entwickelt sich Stickstoffperoxyd, das z. T. durch die Feuchtigkeit des Materials absorbiert wird, so daß das Kondensat an den Wänden der Röhre u. dem Papier  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_2$  enthält. Das vermeintlich von der Nitrocellulose absorbierte „leicht entfernbare Stickstoffperoxyd“ von ROBERTSON und SMART (l. c.) ist durch die Feuchtigkeit absorbiert. Menge und Konzentration des während eines Tests so entstandenen  $\text{NO}_2$  bedingen das Verh. der Schießbaumwolle bei späteren Proben. Durch Evakuierung wird die wss. S. konzentriert oder bei längerer Dauer vollständig entfernt. Die auf der Schießbaumwolle entstandene S. beschleunigt die Zers. katalytisch. Trockene Schießbaumwolle gibt einen hohen Test, nicht nur wegen Austrocknung des Reagenspapiers und dadurch verursachter geringerer Empfindlichkeit des Indicators, sondern auch wegen der verringerten Möglichkeit der B. von  $\text{HNO}_3$  aus  $\text{NO}_2$ . — Das Fallen u. Steigen des Tests hängt demzufolge eng zusammen mit der B. und Entfernung der aus dem  $\text{NO}_2$  entstandenen  $\text{HNO}_3$ ; bei Wiederholung des Tests stellt sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ein. — Durch Mischen der Schießbaumwolle mit reinem, feuchtem oder trockenem Sand wird der Test erhöht. Die geringe Wirkung von zugesetztem Natriumsulfat zeigt, daß die Austrocknung des Papiers bei kurzen Tests das Resultat nur wenig beeinträchtigt. Durch Zusatz von Cu, Sägemehl oder Kupfernitrat wird der Test verringert; Oxalsäure beschleunigt die Zers. fast ebenso stark wie sehr verd.  $\text{HNO}_3$ , Kalk erhöht den Test enorm; Mercurichloridlösung verringert den Test, festes  $\text{HgCl}_2$  erhöht ihn. — Kaliumjodidstärkepapier ist bei länger andauernden Verss. ein nicht mehr genügend zuverlässiger Indicator. Vf. verwendet deshalb die Reagenzien in Form von 0,03 ccm großen Tropfen mit konstanter Oberfläche, wie es sich durch Benutzung eines aus zwei Glasscheiben, von denen eine durchlocht ist, zusammeng kitteten kleinen Troges ergibt. — Der Apparat zur Durchführung des Abeltests erhält dadurch die in Fig. 20 skizzierte Anordnung, die bedeutend zuverlässigere Resultate ermöglicht als die frühere Ausführungsweise. Als Indicator dient eine Lsg. von  $\alpha$ -Naphthylamin u. Sulfanilsäure in wss. Essigsäure oder von Dimethylanilin in Eg. — Die möglichen Fehlerquellen — Erwärmung des Indicatortropfens und ungenügende Durchmischung des Gasgemisches im App. — beeinflussen das Resultat nicht wesentlich.

Bei Anwendung des Tests auf Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe, speziell Cordit, zeigte sich besonders der Vorteil einer öfteren Wiederholung mit derselben Probe (kontinuierlicher Test); der 1. Test ist meist sehr hoch, weil das  $\text{NO}_2$  durch das Nitroglycerin bis zur Erreichung eines Gleichgewichts absorbiert

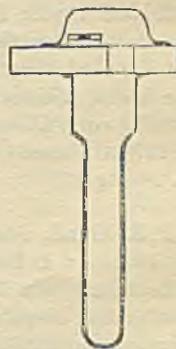


Fig. 20.

wird. — Der Einfluß flüchtiger Lösungsmittel, die Absorption von  $\text{NO}_2$ , von Feuchtigkeit u. physikalischem Zustand wurden bei Cordit näher untersucht. Die für den Test in diesem Fall geeignetste Temp. ist  $77^\circ$ . — Die Anwendung der Indicatoren in Tropfenform ergab im wesentlichen die gleichen Resultate wie die von Reagenspapier, erwies sich aber im ganzen als zuverlässiger. Die Methode eignet sich sowohl zur Feststellung des Zersetzungsgrades eines bereits längere Zeit gelagerten Sprengstoffs, als auch dazu, abzuschätzen, wie sich ein Sprengstoff bei normaler Lagerung in Zukunft verhalten wird.

Der Wärmetest wird durch Ggw. von mehr als einem Papier oder Tropfen im Rohr nicht wesentlich beeinflußt. Obwohl ein Tropfen ca. 3mal so viel  $\text{NO}_2$  als eines der gebräuchlichen Reagenspapiere absorbiert (bei  $\alpha$ -Naphthylamin  $(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  mg  $\text{NO}_2$  bis zur Standardfärbung), und nahezu doppelt so lange Testzeiten liefert, erhält man doch mit Tropfen bei öfterer Wiederholung relativ kürzere Zeiten. Die Quantität des durch die Indicatoren absorbierten  $\text{NO}_2$  beeinflußt also die durch die Testzeit gemessene Konzentration des  $\text{NO}_2$  in der Röhre nur wenig. Andererseits geht aus der l. c. zur Berechnung des Zersetzungsgrades eines Sprengstoffs verwendeten Formel hervor, daß die Ggw. mehrerer Indicatorpapiere eine beträchtliche Differenz in den Testzeiten hervorrufen müßte. Eine Erklärung dieses Widerspruchs liegt darin, daß der Sprengstoff bei der Temp. des Tests solange  $\text{NO}_2$  abgibt, bis der Partialdruck desselben im Rohr im Gleichgewicht mit dem Dissoziationsdruck des Sprengstoffs ist, und daß bei Störung des Gleichgewichts durch Absorption neues  $\text{NO}_2$  entwickelt wird; dieses Gleichgewicht, bezw. der derzeitige Dissoziationsdruck des Sprengstoffs ist es, das die Stabilität bestimmt und das beim kontinuierlichen Test gemessen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 331—41. 15/4. [3/3.\*].) HÖHN.

## Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für Abwässer.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 174; C. 1913. I. 1658; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 45; C. 1913. I. 1539; Arch. Physikal. Chem. des Glases u. d. Keram. Massen 1. 42; C. 1913. I. 862; Biochem. Ztschr. 46. 374; C. 1913. I. 70; Chem. Ind. 33. 519.) Die verschiedenen Tone sind nicht gleich gut brauchbar; plastische oder stark plastische sind nicht immer geeignet. In den Abwässern der Papierfabriken kommen außer festen, kleinen, suspendierten Teilchen viel kolloidgelöste Stoffe und Anilin-farbstoffe vor. Diese werden von Kolloidtonen sehr gut absorbiert. Talke haben die Fähigkeit, auch Öle, Maschinenöl, Fette etc. aufzunehmen. (Chem.-Ztg. 37. 754. 24/6. Stuttgart.) GROSCHUFF.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Färbereien.* (Vgl. Wechschr. f. Brauerei 30. 152; C. 1913. I. 2006, u. S. 724 u. vorst. Ref.) Bei der Reinigung von Färbereiabwässern mittels Kolloidtonen ist der Umstand vorteilhaft, daß diese Tone, bezw. die aus ihnen bei der Berührung mit W. entstehenden anorganischen u. organischen Kolloide, besonders leicht große Moleküle adsorbieren, also von den Farbstoffen vor allem die kompliziert zusammengesetzten, stark färbenden. Um einfach konstituierte Farbstoffe, z. B. Metanilgelb, aus den Abwässern zu beseitigen, ist die relativ größte Menge an Kolloidton notwendig. Im Vergleich mit der Wassermenge ist die notwendige Menge Ton gering. (Färber-Ztg. 24. 234—36. 1/6. Stuttgart.) HÖHN.

B. Alexander-Katz, *Titan- und Zirkonglas, eine „neue Glasmasse“?* Replik

gegenüber BORCHERS, *Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 232; C. 1913. I. 2186. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 432. 25/7. [12/7.] Berlin-Görlitz.)  
BLOCH.

**E. Rickmann**, *Über Leukonin*. Den Ausführungen ASKENASYS gegenüber (vgl. S. 624) bleibt der Vf. dabei, daß 1. Leukonin frei von Arsenverb. ist; 2. Leukonin durch Essigsäure u. Fruchtsäuren von der Konz., wie sie im Küchenbetrieb üblich sind, aus einem normalen Email nicht gelöst wird; 3. Leukonin, wie Zinnoxyd in der Muffel ausgebrannt, nicht reduziert wird; 4. Leukonin sich seit etwa 12 Jahren auf Grund praktischer Erfahrungen als ein vollkommen unschädliches, zuverlässiges und billiges Trübungsmittel in einer sehr großen Anzahl in- u. ausländischer Emaillierwerke glänzend bewährt hat. (Sprechsaal 46. 464—65. 31/7.)

BLOCH.

**V. Tafner**, *Studien über bleifreie Glasuren*. (Erste Mitteilung.) (Vgl. Sprechsaal 45. 239; C. 1912. I. 1867.) Vf. gibt nach Laboratoriumsverss. einige Vorschriften für leichtschmelzende, fast farblose, bleifreie und säurefeste Glasuren. (Sprechsaal 46. 301—4. 15/5.)  
GROSCHUFF.

**Gustav Keppeler**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tone*. Ordnet man die Tone nach der *Wasseranziehungsfähigkeit*, so erhält man eine Reihenfolge, die der *Plastizität* entspricht. Die plastischen Tone stehen an der Spitze, die kaolinähnlichen in der Mitte, die Kaoline selbst am Schluß. Ebenso ist die *Benetzungswärme* ein Maßstab für die Plastizität der Tone. Ein Vergleich der Hygroskopizitäten und der Benetzungswärmen verschiedener Tone zeigt ferner, daß der Unterschied in den Oberflächen zwischen Tonen und feinem Quarz gar nicht so groß ist. Daraus muß man schließen, daß die Ansicht, daß die Tonsubstanz porös sei, nicht zutreffend sein kann. Ferner berichtet der Vf. über Schlammverss. u. bringt Kurven, welche die Vorgänge beim Brennen von Tonen erläutern. (Sprechsaal 46. 445—47. 24/7. Hannover.)  
JUNG.

**W. R. Schoeller**, *Ein Beispiel für den partiellen Pyritprozeß*. (Vgl. Vf. S. 821.) Es handelt sich um die *Verhüttung Au- und Ag-haltiger Cu-Erze*; sie werden ohne vorherige Konzentration mit dolomitischem Kalkstein und Koks (letzterer zu etwa 8% der Beschickung) geschmolzen, wobei eine Anreicherung des als „Matte“ bezeichneten Schmelzgutes an Au, Ag u. Cu stattfindet, bei letzterem etwa im Verhältnis 3,5:1. Eine Durchschnittsprobe einer solchen Matte enthielt neben anderen Cu 16,2%, Fe 45,3%, S 26,0%; das dabei verarbeitete Erz enthielt 4,5% Cu. Das Fe ist zum Teil als magnetisches Oxyd vorhanden, dessen B. noch nicht ausreichend erklärt ist. Der Prozeß wird eingehend besprochen und einige Analysen der verwendeten und erhaltenen Materialien gegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 736—38. 31/7. [2/6.\*])  
RÜHLE.

**Sergius Kern**, *Einwirkung von Seewasser auf Flanschen, die bei Schiffsmaschinen verwendet werden*. Vf. ermittelte die Gewichtsabnahme, die *Bronze-flanschen* von verschiedener Zus. durch 2 Monate langes Liegen in *Seewasser* erleiden. Bronze von der Zus. 89,5% Cu, 4,5% Sn, 6% Zn verhält sich in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion nicht schlechter als Bronzen von der Zus. 87, bzw. 88% Cu, 8, bzw. 10% Sn, 5, bzw. 2% Zn. Auf der Oberfläche der im Seewasser gelegenen Bronzen wurden an manchen Stellen dünne Schichten von  $Cu_2O$  beobachtet. (Chem. News 108. 13. 11/7.)  
BUGGE.

**Chr. Mrasek**, *Affinierbarkeit der Zucker 1912/13*. Es zeigte sich, daß mit steigendem Feinkorngehalte die Affinierbarkeit sich vermindert, u. daß nur gleich-

mäßiges Korn, gleichgültig ob groß oder klein, gute Affinierbarkeit gewährleistet. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 546—48. Peček.) RÜHLE.

J. Weisberg, *Zur Charakteristik der Arbeit nach dem Verfahren „der alkalisch geschwefelten Scheidesaturation“*. Es werden die Vorzüge dieses vom Vf. ausgearbeiteten Verf. der Verwendung von schwefliger Säure in der Zuckerfabrikation geschildert. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 514—16. Juli—August. Lambersart-lez-Lille.) BLOCH.

Kurt Gebhard, *Über die Veränderung von Färbungen im Licht*. Die Unters. knüpft zunächst an HARRISON (S. 825) an, der seine richtigen Beobachtungen über das Verh. von Färbungen, Farbstoffen und Fasern am Licht etc. zum großen Teil falsch gedeutet hat, u. geht dann auf die Konstit. der Cellulose, der substantiven Farbstoffe und die Bindungsverhältnisse zwischen beiden ein. — Es wird gezeigt, daß bei Färbungen bis jetzt kein Fall einer reduzierenden Wrkg. des Lichtes festgestellt worden ist. Das Vergrünen von *Flavanthrenfärbungen*, einerseits durch Behandeln mit Alkali, andererseits durch Belichten, beruht auf zwei verschiedenen Rkk. Im Dunkeln, in Ggw. von Alkali geht die Veränderung von Flavanthren Hand in Hand mit der Steigerung der reduzierenden Eigenschaften des Substrats; im Licht ist jedoch das Gegenteil der Fall, es handelt sich dabei nicht um einen Reduktions-, sondern einen Additionsvorgang, u. zwar um Verstärkung der Bindung Farbstoff-Faser. Wie bei Helindongelb 3GN (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 625; C. 1912. I. 1300) werden auch bei den Küpenfärbungen des Flavanthrens die Rkk. des Farbstoffs durch Spuren von Hydrosulfit beeinträchtigt, welche weder durch Seifen, noch durch Kochen mit Mineralsäuren, dagegen leicht durch Eg. entfernb. sind. Bei derartig behandelten Färbungen ist der Parallelismus zwischen Licht- und Laugenwirkung ganz verschwunden. — Auch für Methylenblau, Malachitgrün, und besonders eingehend für *Dianilreinblau PH* wird nachgewiesen, daß die photochemische Zers. nicht auf Reduktion beruht. Jedenfalls sind, entgegen HARRISON, die reduzierenden Eigenschaften der Fasern ohne Einfluß auf die Lichtechtheit der Färbungen. Der große Einfluß der Fasern auf die Lichtechtheit der Farbstoffe beruht auf ihrer chemischen Natur und der Art der Bindung mit dem Farbstoff, denn die photochemische Veränderung einer Färbung ist die des Komplexes Farbstoff-Faser, und nicht des Farbstoffes allein. Im allgemeinen ist die Echtheit um so besser, je inniger die Bindung zwischen Farbstoff und Faser ist. — Unter den Bedingungen des täglichen Lebens handelt es sich bei dem Verschleßen der Färbungen stets um Oxydationsvorgänge; dagegen kann bei der Belichtung mit kurzwelligen Strahlen im Ausbleichen auch durch innigere Bindung zwischen Farbstoff u. Faser erzwungen werden, allerdings nur bei direkten u. Küpenfärbungen, da es sich um Verstärkung einer für diese Färbungen charakteristischen Bindungen handelt.

Um Einblick in die chemische Natur des Komplexes Farbstoff-Faser zu erhalten, mußte die Konstitution und das färberische Verh. der Baumwolle einerseits, der Farbstoffe andererseits nach Möglichkeit klar gestellt werden. — Für die *Cellulose* wurde die Konstitution eines cyclischen Äthers, etwa entsprechend der Formel I, ziemlich sicher gestellt. Alle bei der mercerisierten Baumwolle gemachten Beobachtungen lassen sich dann leicht erklären, wenn man die *Mercerisation als Enolbildung* auffaßt. Dies wird durch folgende Punkte gestützt: Mercerisierte Baumwolle nimmt im Gegensatz zu nicht mercerisierter bedeutend größere Mengen von NaOH auf. Die die Aufnahme von Alkali verschiedener Konz. durch Cellulose veranschaulichende Kurve weist zwei deutliche Knicke auf, von denen der erste der Umlagerung in das Keton (II), der zweite dem weiteren Übergang in das Enol (III) entspricht. Diese zwei Reaktionsstufen lassen sich auch bei der Einw.

von Hydroxylamin und Benzoylchlorid verfolgen. Bei Einw. in mäßig konz. NaOH tritt bedeutend mehr Hydroxylamin mit Baumwolle in Rk. als in konz. ätzalkal. Lsg.; außerdem wird im ersteren Fall das Färbevermögen direkter Baumwollfarbstoffe erheblich mehr geschwächt (fast aufgehoben) als in stark alkal. Lsg. In stark alkal. Lsg. verläuft der Mercerisationsvorgang (Enolbildung) so schnell, daß die intermediär auftretende Ketogruppe nur teilweise durch das Hydroxylamin festgelegt, und an weiterer Umlagerung zum Enol gehindert wird, während in verdünnterer Lsg. infolge des langsameren Reaktionsverlaufs die Ketogruppe in dem Maße, wie sie entsteht, vom Hydroxylamin gebunden werden kann. Bei höherer Temp., die ungünstig auf die Mercerisation wirkt, wird auch in stark alkal. Lsg. die intermediär entstehende Ketogruppe fast quantitativ in das Oxim übergeführt, so daß die Affinität der Baumwolle zu substantiven Farbstoffen nahezu vernichtet wird. Mit mercerisierter Baumwolle reagiert Hydroxylamin nicht, oder das Färbevermögen substantiver Farbstoffe wird noch gesteigert. Umgekehrt reagiert Benzoylchlorid nur in stark alkal. Lsg. bei mittlerer Temp., wenn sich also das Enol gebildet hat. — Für Enolbildung bei der Mercerisation sprechen ferner die leichtere Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, die Blaufärbung mit Chlorzinkjodlsg., die starke Blaufärbung mit FEHLING'scher Lsg., das gesteigerte Färbevermögen von Rosanilinbase, die wohl hydroxyl- aber nicht carbonylhaltige Körper anfärbt, die höhere Benzoatausbeute mit Benzoylchlorid und NaOH, und die B. eines Tetracetats aus mercerisierter Baumwolle. Die Nitrate aus mercerisierter Cellulose enthalten bedeutend mehr in A.-Ae. 1. Prodd. als die analogen Prodd. gleichen Stickstoffgehaltes aus gewöhnlicher Cellulose. Mercerisierte Cellulose bildet im Gegensatz zur gewöhnlichen zuerst ohne Beeinträchtigung der Festigkeit des Gewebes eine Acetylverb. Bei der Herst. von Thiokohlensäureestern wird die Faser ebenfalls bei nicht zu langer Einw. von  $CS_2$  nicht nur nicht geschwächt, sondern sogar verstärkt. Die Enolbildung u. gleichzeitige Entstehung der Doppelbindung erklärt auch die leichtere Angreifbarkeit der mercerisierten Cellulose durch O unter B. von Oxycellulose. Die ungünstige Beeinflussung der Mercerisation durch höhere Temp. steht ebenfalls mit allen sonstigen Beobachtungen über Enolbildung im Einklang.

Die für die Bindung Farbstoff-Faser in Betracht kommenden Gruppen der Baumwolle. Für die Bindung mit substantiven und Küpenfarbstoffen kommt in erster Linie der Brückensauerstoff der Cellulose in Betracht. Wird seine Reaktionsfähigkeit gesteigert, so wird die Affinität der Baumwolle zu Farbstoffen erhöht u. umgekehrt. Findet Addition an dem Brückensauerstoff statt, oder wird der durch seine Vermittelung gebildete Ring gesprengt (Oxydation, Reduktion, Hydrolyse), so wird das Färbevermögen stark geschwächt oder aufgehoben. — Bei der Reduktion mit alkal. oder neutralen Mitteln wird die Baumwolle, obwohl ihr Färbevermögen dem der Oxycellulose ähnlich wird, bei weitem nicht so geschwächt wie bei der Oxydation u. hydrolytischen Spaltung; anscheinend erfolgt Sprengung der Brückenbindung u. Verstärkung der sauren Eigenschaften. — Auch bei der Oxydation zu Oxycellulose wird der Ring am Brückensauerstoff gesprengt; dementsprechend wird auch die Affinität der Baumwolle zu direkten u. Küpenfarbstoffen geschwächt oder aufgehoben. — Hydrolyse: Ringsprengung unter Wasseraufnahme findet bei cyclischen Äthern durch Vermittelung von SS. statt; diesbezügliche Verss. mit Baumwolle ergaben indes widersprechende Resultate, indem in einigen Fällen das Färbevermögen direkter Baumwollfarbstoffe geschwächt, in anderen nicht beeinflußt, oder sogar verstärkt wurde. Vermutlich hängt es häufig nur von kleinen Änderungen in den Versuchsbedingungen ab, ob der eine oder der andere Sauerstoffring gespalten wird. Das Färbevermögen der Baumwolle für substantive u. Küpenfarbstoffe wird nur geschwächt werden, wenn Spaltung des Hauptringes (bei a in Formel I) erfolgt; parallel mit der Schwächung

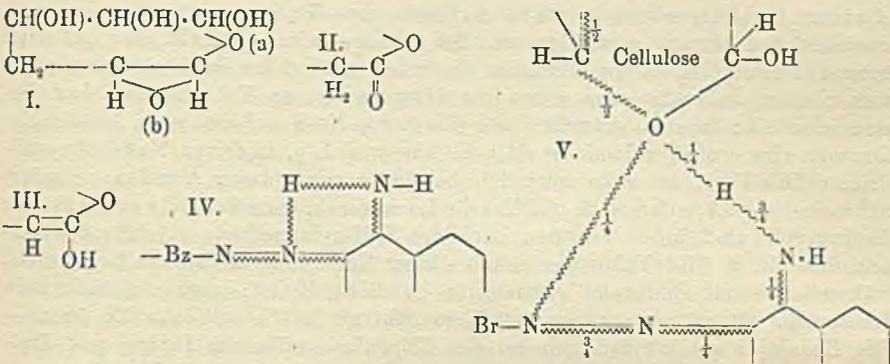
des Färbvermögens geht dementsprechend eine Steigerung des Reduktionsvermögens. — Wie beim Kochen mit anorgan. und organ. SS. ergibt die Baumwolle auch beim Kochen mit SS. in Ggw. von Neutralsalzen keine regelmäßigen Resultate; in einigen Fällen wurde die Affinität zu sauren Farbstoffen (Amidonaphtholrot) beträchtlich erhöht. — Durch Einw. von konz.  $\text{NH}_3$ , wobei cyclische Oxyde Amino-derivate der entspr. Alkohole liefern, wird das Färbvermögen von Baumwolle für direkte Farbstoffe stark geschwächt, das für basische z. T. herabgesetzt.

Dieselbe wichtige Rolle wie beim Färben mit direkten und Küpenfarbstoffen spielt der Brückensauerstoff bei *Beizvorgängen*. Beim Kochen mit Natriumsulfat wird die Affinität der Baumwolle gegen direkte Farbstoffe geschwächt, während sie sich mit basischen Farbstoffen kräftiger anfärbt. Analog ist das Ergebnis bei der Addition von  $\text{MgCl}_2$ . Das Verh. der Baumwolle gegen Metallsalze entspricht vollständig dem der Äthylenoxyde, so daß anzunehmen ist, daß sich die Metallsalze, wenigstens zum größten Teil, an den Brückensauerstoff der Cellulose anlagern (Al., Zn- u. Cu-Acetat, Kupferniträt, -sulfat u. -chlorid); das Färbvermögen substantiver Farbstoffe wird in allen Fällen geschwächt. Kupfersalze ziehen hellgrün auf Baumwolle, und werden von sd. W. nicht wieder abgelöst; die Angabe von LEUCHS (Diss., Leipzig 1910), daß es sich um Kupfersalze der in der Baumwolle enthaltenen Fettsäuren handelt, konnte bei Verss. mit sorgfältig gereinigtem Material nicht bestätigt werden. — Trotz dieser vorherrschenden Affinität des Brückensauerstoffs zu Metallsalzen treten letztere, dem Färbvermögen nach zu urteilen, in einigen Fällen mit den Hydroxylgruppen in Rk., in anderen bilden Metallsalze u. besonders Metallkomplexverb. ein Bindeglied zwischen dem Brückensauerstoff und einer Hydroxylgruppe und vernichten so vollkommen die Reaktionsfähigkeit der Faser gegen die verschiedenen Farbstoffe. — Bei den Körpern, die die größte Affinität zu Baumwolle haben (Tannin, Resorcin etc.) nimmt wahrscheinlich außer der Hydroxylgruppe ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom an der Bindung mit dem Brückensauerstoff teil.

Die Hydroxylgruppen der Cellulose sind zum Zustandekommen substantiver Färbungen nicht notwendig, dagegen vermitteln sie die Bindung zwischen Faser und basischen Farbstoffen. Durch Esterifizierung wird das Färbvermögen substantiver und basischer Farbstoffe aufgehoben oder geschwächt. Diese Wirkung könnte jedoch auch eine indirekte sein, indem infolge der Acylierung der Hydroxylgruppen die basischen Eigenschaften des Brückensauerstoffs so stark geschwächt wurden, daß er die Fähigkeit zur B. von Additionsverb. verliert. Um diese Frage zu entscheiden, wurde an Stelle der Acylgruppe eine Alkylgruppe eingeführt, da in diesem Fall die basischen Eigenschaften des Brückensauerstoffs nicht geschwächt wurden; in der Tat ist die Affinität der alkylierten Baumwolle zu substantiven Farbstoffen nicht verändert oder sogar vergrößert, das Färbvermögen basischer Farbstoffe dagegen geschwächt. — Verss., Baumwolle zum Nachweis einer reaktionsfähigen Methylengruppe mit Ketonen in Rk. zu bringen, mißlingen; Aldehyde wirkten zwar ein, aber die Resultate waren zum Teil sehr schwankend. Besonders unterschiedlich verhielt sich das unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Einwirkungsprod. von Formaldehyd gegen Farbstoffe, während mit Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd ziemlich übereinstimmende Resultate erzielt wurden; das Färbvermögen von Dianilreinblau PH wird verstärkt, das von Malachitgrün und Methylenblau abgeschwächt. — Bei der Einw. von 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure auf Baumwolle in Ggw. von Alkali erfolgt Kondensation mit der Methylengruppe unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe.

Ursache des Färbvermögens der substantiven Farbstoffe. Die nicht vom Diphenyl derivierenden Farbstoffe enthalten durchweg reaktionsfähige Wasserstoffatome, meist Imidwasserstoff. Bei den Benzidinfarbstoffen ist die

Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in o-Stellung zur Diphenylbindung für das Zustandekommen einer direkten Baumwollfärbung wichtig. Diese reaktionsfähigen H-Atome lassen sich ohne Änderung der Färbereigenschaften des betreffenden Farbstoffs durch Radikale ersetzen, welche ihrerseits ionisierte H-Atome enthalten oder ungesättigten Charakter haben, z. B.  $>SO_2$ , oder  $>NH$ . — Die Reaktionsfähigkeit der H-Atome in o-Stellung zur Diphenylbindung ist jedoch nicht die alleinige Ursache der substantiven Eigenschaften dieser Farbstoffe; es ist überhaupt noch nicht entschieden, ob bei den Benzidinfarbstoffen gerade diese H-Atome an der Bindung Farbstoff-Faser beteiligt sind, oder ob es sich nur um eine indirekte Wirkung durch Beeinflussung der Bindungsverhältnisse handelt. Läßt man bei den direkten Baumwollfarbstoffen die Brückenbindung zwischen Auxochrom und Chromophor durch Vermittlung eines H-Atoms des Auxochroms zustandekommen, so erhält man z. B. für Congo das Bild IV.; es wäre also auch in diesen Farbstoffen das färbende Prinzip die charakteristische Gruppe  $\text{>N} \cdots \text{H} \cdots$ .



Komplex Farbstoff-Faser. Die einzige Möglichkeit, über die Zus. des Komplexes Farbstoff-Faser Klarheit zu gewinnen, ist, festzustellen, welche Gruppen an der Bindung Farbstoff-Faser beteiligt sind, und in welcher Weise die Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen geändert wird. Für die Congofärbung auf Cellulose ergibt sich dann das Bild V. (die Viertelteilung der Valenzen ist willkürlich; vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 561; C. 1912. I. 1292). Es ist jedoch noch unentschieden, ob die direkte Bindung Azogruppe-Faser durch Vermittlung von C oder O in der Faser zustande kommt, während das reaktionsfähige H-Atom sich auf alle Fälle an den Brückensauerstoff anlagern wird. — Die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen des ausgefärbten Farbstoffs lehrt, daß der Komplex Farbstoff-Faser umso beständiger ist, je fester die Bindung zwischen Farbstoff und Faser ist. Während z. B. bei der Acetylierung von Holindongelb 3GN auf der Faser die Affinität zu Baumwolle aufgehoben und der Farbstoff abgezogen wird, zeigten substantive Färbungen (Dianilreinblau PH, Brillantbenzoviolett B) bei dieser Rk. ein ganz abweichendes Verhalten: Die Affinität Farbstoff-Faser wurde bedeutend erhöht, so daß diese Färbungen einer hydrolytischen Spaltung nicht mehr zugänglich waren. (Chem.-Ztg. 37. 601—3. 17/5. 622—24. 22/5. 638—41. 27/5. 662—64. 3/6. 679—81. 5/6. 717—19. 14/6. 765—68. 26/6.)

HÖHN.

H. Pomeranz, *Über wasserdichte Appreturen und Wasserundurchlässigkeit von Geweben.* Um ein Durchschlagen von Druckfarben zu verhindern, ist ohne Verringerung der Benetzbarkeit das Filtrieren der wss. Anteile der Druckfarbe durch die Fasern und Maschen des Gewebenetzes zu erschweren; dies erfolgt am besten

durch kolloidale Ndd. oder andere kolloidale Körper, die auf der Faser ausgeschieden und unlöslich gemacht worden sind. Zu dieser Klasse der wasserdichtmachenden Appreturmittel gehören: kolloidales Tonerdehydrat, zum Teil auch Zinnoxydhydrat und ihre Verb. mit höheren Fettsäuren und Harzsäuren, Gerbsäure, Kiesel- und Wolframsäure; Gelatine u. Leim, die mittels Alaun, Chromsäure oder Formaldehyd auf der Faser ungl. gemacht worden sind; ferner auf der Faser abgechiedene Kupferoxydammoniakcellulose. — Für alle diese Körper gibt Vf. eine zusammenfassende Beschreibung der Herst. und Verwendung zum Wasserdichtmachen von Geweben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 125—27. 1/5. 142—45. 15/5.)

HÖHN.

**Nicolas Chartscheff**, *Eine neue Methode zum Drucken mit Küpenfarbstoffen.* Da Sulfoxylate, bezw. Hydrosulfite zu stark reduzierende Wirkg. auf viele Schwefel- und Küpenfarbstoffe ausüben, suchte sie Vf. durch ein anderes, milderer, leicht darstellbares Reduktionsmittel zu ersetzen. Ein solches wurde in einem *Additionsprod. von Natriumsulfid an Bisulfitformaldehyd* gefunden, das unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln durch Auflösen von  $\text{Na}_2\text{S}$  in einem Gemisch von Formalin und saurem schwefligsauren Na erhalten wird. — Läßt man auf eine konz. Alkalisulfidlg. 40%ig. Formalin einwirken und erhitzt das Reaktionsgemisch zum Sieden, so erhält man einen zur Hauptsache aus Trithioformaldehyd bestehenden Nd.; dagegen entsteht durch Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf ein saures Alkalisulfidformalin eine weiße, voluminöse M., die aus wss. Lsg. in feinen Nadeln kristallisiert. Die Verb. ist außerordentlich beständig gegen konz. Alkalien, reduziert Schwefel- und Küpenfarbstoffe und löst die Leukoverbb. derselben; die so erhaltenen Leukoverbb. sind indes von den nach der Sulfoxylatmethode entstehenden verschieden. Z. B. gibt Thioindigo B mit obiger Verb. eine tiefbraune Leukoverb., während die mit Sulfoxylat entstehende gelblichweiß ist; wird die tiefbraune Leukoverb. aufgedruckt und gedämpft, so geht sie in die gelblichweiße über. — Die Reduktion scheint demnach bei den Küpenfarbstoffen der Indigo- und Thioindigoreihe nach dem Schwefelnatriumverf. in 2 scharf getrennten Phasen zu verlaufen; die Vorreduktion erfolgt in den Druckfarben, wobei die Küpenfarbstoffe in eigentümliche Leukoverbb. übergeführt werden, die vollständige Endreduktion während des Dämpfens. Bei dem Sulfoxylatverf. spielt sich dagegen die Endreduktion schon in den Druckfarben ab. — Auch bei den Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe tritt nach dem Verf. des Vfs. die vollständige Reduktion erst beim Dämpfen ein. (Färber-Ztg. 24. 254—57. 15/6. [22/5.\*] Vortrag vor dem Kongreß des Ver. der Chem.-Coloristen, Berlin.)

HÖHN.

**Otto N. Witt**, *Eine Neuerung auf dem Gebiete der Entwicklungsfarbstoffe.* Das  $\beta$ -naphthalinsulfosaure Salz des p-Nitrobenzoldiazoniums ist zwar etwas haltbarer als die entsprechenden Mineralsäuresalze, aber immer noch explosiv. In W. ist es sl.; ein Aussalzen ist nicht möglich, da bei Zusatz von KCl oder NaCl zur Lsg. das wl. K- oder Na-Salz der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure ausfällt, während die Diazoniumverb. als Chlorid in Lsg. bleibt. — Versetzt man eine in gewöhnlicher Weise mit  $\text{NaNO}_2$  dargestellte überschüssige S. enthaltende Nitrobenzoldiazoniumlg. mit einer Lsg. von 2 Mol. freier  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, so scheidet sich das *Doppelsalz*  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$  in seideglänzenden, citronengelben Nadeln aus; mit neutraler Rk. zu ca. 5% in k. W., sl. in h. W. und daraus umkristallisierbar; in festem Zustand nicht explosiv, verträgt für kurze Zeit Temp. bis über 100°; lichtempfindlich, aber beim trockenen Aufbewahren in lichtdichter Umhüllung unverändert haltbar. — Verwendet man zur Diazotierung des p-Nitroanilins  $\text{KNO}_2$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , so erhält man nach Zugabe der Naphthalinsulfosäure die entsprechenden Doppelsalze, die der Na-Verb. überaus ähnlich sind.

— Die Doppelsalze eignen sich besonders zum Nachbehandeln von substantiven Färbungen mit diazotiertem p-Nitroanilin. Das Na-Salz ist als „Paranil A“ im Handel. (Färber-Ztg. 24. 273—75. 1/7. [22/5\*] Vortrag vor dem Kongreß des Ver. der Chem.-Coloristen, Berlin.)  
HÖHN.

Fritz Frank und Ed. Marckwald, *Über das Waschen von Kautschuk*. Gegenüber den Ausführungen von SCHELLMANN (Der Pflanze 9. 18; C. 1913. I. 1473) halten die Vff. den von ihnen vertretenen Standpunkt aufrecht. (Gummi-Zeitung 27. 1004.)  
ALEXANDER.

W. Schmitz, *Der sogenannte „unlösliche“ Bestandteil des Kautschuks und seine Isolierung*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß durch die Arbeiten von SPENCE die Frage nach der Beschaffenheit des sogen. „unlöslichen“ Anteils des Kautschuks noch nicht vollkommen gelöst ist. Vor allem bestehen Widersprüche darin, daß SPENCE nur auf Grund des niedrigen N-Gehaltes der isolierten Körper (maximal 5,4%) auf die Ggw. von Glucoproteiden schließt, und daß er trotzdem für die Berechnung des Eiweißgehaltes den Faktor 6,25 vorschlägt, der einen N-Gehalt von 15—18% N voraussetzt. Auch läßt die Tatsache, daß der von SPENCE isolierte Körper von allen Eiweißrkk. nur als einzige Rk., die wenig beweisende Xanthoproteinrk., gibt, die Annahme zu, daß der unl. Bestandteil des Kautschuks gar kein Eiweißkörper ist, sondern veränderte N-haltige Verb. darstellt. Auch durch die Verss. von BEADLE und STEVENS (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 61; C. 1913. I. 1736) sind diese Widersprüche nicht beseitigt. Vf. konnte mit Hilfe der Pentalinmethode (Gummi-Zeitung 26. 1912. 2079; C. 1913. I. 1467) aus verschiedenen Kautschuksorten den „unlös.“ Bestandteil frei von jeder Kautschukbeimengung isolieren. Der N-Gehalt des auf diese Weise erhaltenen „unlös.“ Bestandteils beträgt 13,8—16% (BEADLE und STEVENS fanden 7% als Maximum bei den von ihnen isolierten Körpern). Es liegt demnach kein Grund zu der Annahme vor, daß die Proteine des Parakautschuks weit von der Natur anderer Pflanzen-eiweißstoffe abweichen.

Bei Anwendung der Pentalinmethode zeigte sich, in Übereinstimmung mit den bei der Extraktion mit Chlf. gemachten Erfahrungen, daß sich warm gewalzter u. in Felle ausgezogener Parakautschuk in wesentlich kürzerer Zeit aufschließen läßt, als roher Blockpara. Bei 1—2-stdg. Erwärmen auf 85—90° erhält man häufig Lsgg., die homogen und dünnfl., aber nicht leicht filtrierbar sind. Um genügend leicht filtrierbare Lsgg. zu erhalten, erwies es sich bei den untersuchten Kautschukproben als erforderlich (2,5 g Kautschuk mit 50 ccm Pentachloräthan), 5—7 Stdn. lang auf 85—90° zu erwärmen.

Vf. spricht bei der Pentalinmethode von einem „Aufschließen“ des Kautschuks und stellt dieses in bewußten Gegensatz zu dem Begriff „Lösen“. Man kann beim Pentalinaufluß deutlich drei Phasen unterscheiden. Der Kautschuk quillt zuerst auf, verwandelt sich dann in eine dicke, homogene Fl., die schließlich in eine dünnfl. Lsg. übergeht. Der aus dieser Lsg. ausgefällte Kautschuk-KW-stoff zeigt ein wesentlich anderes Verhalten, als der aus Bzn. oder Chlf. ausgefällte, woraus zu entnehmen ist, daß die Einw. des Pentachloräthans eine tiefgreifende, dem eigentlichen Lösen nicht gleichzusetzende ist. Die mittels des Pentalinauflusses erhaltenen unl. Körper sind nicht mehr, wie die von SPENCE isolierten, gelatinös, sondern stellen, getrocknet und gereinigt, amorphe, dunkelbraune Pulver dar, die beim Benetzen mit Chlf. weder aufquellen, noch andere, dem Kautschuk-KW-stoff eigentümliche Erscheinungen zeigen. Im Gegensatz zu den von SPENCE beschriebenen Körpern sind sie in 5%ig. NaOH bis auf einen geringen Rückstand l., der hauptsächlich anorganischer Natur ist. Beim Ansäuern fällt aus den alkal.

braun bis dunkelbraun gefärbten Lsgg. ein brauner Nd. Einwandfreie Eiweißbrkk. konnten mit diesen Lsgg. nicht erhalten werden.

Ein Teil der „unlös.“ Substanz schwimmt auf der Pentalin-Chlf.-Lsg. als dunkelbraun gefärbte M. Diese stellt aber nicht die Gesamtmenge der im Kautschuk enthaltenen N-Verbb. dar. Ein Teil, zuweilen bis 75% der Gesamtmenge, ist in der Lsg. in so feiner Form suspendiert, daß er nur bei der Filtration durch gehärtete Filter quantitativ erhalten werden konnte. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes gelang es, N-Körper mit 14,5–16% N zu isolieren. Daraus ergibt sich, daß es berechtigt ist, bei der Berechnung des Eiweißgehaltes den Faktor 6,25 anzuwenden.

Die Anschauung von SPENCE und von BEADLE und STEVENS, daß die große Nervigkeit des Parakautschuks auf einer rein mechanischen Wrkg. der den Kautschuk in Form eines feinen Netzwerkes durchsetzenden Proteinstoffe beruhe, teilt der Vf. nicht. Er ist vielmehr der Meinung, daß die Ursache der Nervigkeit in chemischen oder physikalischen Strukturverschiedenheiten des Kautschuk-KW-stoffs zu suchen sei. (Gummi-Zeitung 27. 1085–87. 1131–33.) ALEXANDER.

Heinrich Loewen, *Über die Löslichkeit von Schwefel in Kautschuk*. In einer Notiz über das Ausschlagen von Gummiwaren (Gummi-Zeitung 18. 83) weist C. O. WEBER darauf hin, daß sich im Anfangsstadium der Vulkanisation mkr. beobachten läßt, wie die kleinen Kügelchen des geschmolzenen S allmählich verschwinden. Dieses Verschwinden der S-Kügelchen wird nach der Ansicht C. O. WEBERS nur zum Teil durch den Umstand veranlaßt, daß der S mit dem Kautschuk in Verb. tritt. Es wird vielmehr zum Teil auch dadurch veranlaßt, daß eine einfache Lsg. des geschmolzenen S in dem erweichten Kautschuk-KW-stoff eintritt. Weitere Angaben über die *Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk* finden sich in der Literatur nicht. Der Vf. hielt es für bedeutungsvoll, im Anschluß an seine früheren Unterss. (Gummi-Zeitung 27. 744. 923; C. 1913. I. 1474) die Frage der Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk einer genaueren experimentellen Prüfung zu unterziehen, wozu der schon von C. O. WEBER beschrittene Weg der mkr. Prüfung am aussichtsvollsten erschien. Vf. verfuhr in der folgenden Weise: Ein kleines Körnchen einer Kautschuk-Schwefelmischung — meist Para mit 10% S — wurde auf einen Objektträger gebracht u. bei mäßiger Wärme (ca. 80°) ein Deckglas fest aufgepreßt. Dann wurde in einem gewöhnlichen Laboratoriumstrockenschrank unter Anwendung von mechanischem Druck oder frei auf die gewünschte Temp. — meist 130–140° — erhitzt. Läßt man die Wärme nur kurz einwirken, so sieht man u. Mkr., daß der S geschmolzen ist und das Präparat in größeren oder kleineren Tröpfchen erfüllt. Nach 20–30 Minuten langem Erhitzen erscheint das Präparat sofort nach dem Herausnehmen aus dem Ofen klar. Beim Erkalten aber tritt eine schon mit bloßem Auge wahrnehmbare Trübung ein. Es treten zahlreiche größere und kleinere Tröpfchen von unterkühltem (unterhalb des E. — 114° — flüssig gebliebenem) S auf. Als solchen erkennt man sie an der nach einiger Zeit von selbst einsetzenden Krystallisation. Diese mit den Beobachtungen C. O. WEBERS im Einklang stehende Erscheinung zwingt zu der Annahme, daß S im Kautschuk bei höherer Temp. bedeutend leichter löslich ist, als bei niedriger Temp. Bei längerer Dauer des Erhitzens verschwindet der freie S als solcher, u. es tritt infolgedessen beim Abkühlen keine Abscheidung von S mehr ein. Hierbei spricht wohl noch der Umstand mit, daß das „Kautschuksulfid“ Schwefel wahrscheinlich noch leichter löst, als Kautschuk selbst. Zwischen dem Stadium, in dem die Tröpfchen abgeschieden werden und dem, in dem die Präparate auch in der Kälte völlig klar bleiben, liegt ein Stadium, in dem die Präparate nicht mehr genügend freien S enthalten, um ihn bei verhältnismäßig hoher Temp. flüssig aus-

zuscheiden, wo sie aber doch bei niederer Temp. an S „übersättigt“ sind. Aus solchen auch in der Kälte zuerst ganz klaren Präparaten krystallisiert der S zum Teil in schönen moosartigen Formen. Mit dieser Tatsache ist die Vorstellung, daß der S kolloidal gelöst ist, schwer vereinbar. Bringt man ein Stückchen S-freien Kautschuk zwischen Deckglas u. Objektträger, preßt es bei gelinder Wärme flach und läßt dann bei etwas höherer Temp. in den Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas etwas geschmolzenes Schwefel so einfließen, daß er das Kautschuktröpfchen an der Peripherie dicht umschließt, so beobachtet man, wenn das Präparat nach ca.  $\frac{3}{4}$  stdg. Erhitzen wieder erkaltet ist, daß nicht nur der äußere Rand des Kautschuktröpfchens ziemlich stark vulkanisiert ist, sondern, daß der S, bis tief ins Innere eingedrungen, diffundiert ist. Dort scheidet er sich zuerst in Bläschen, dann in krystallisierter Form ab. Diffusion ist aber ein wichtiges Kennzeichen echter Lsgg., das sie von kolloidalen Lsgg. unterscheidet.

Der Nachweis der Löslichkeit des S im Kautschuk schließt nach Ansicht des Vfs. den Begriff der Adsorption aus der Betrachtung des Vulkanisationsproblems aus. Nur auf Grund einwandfreier experimenteller Daten dürfte er wieder eingeführt werden, unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß dieser Begriff klar definiert wird. Einstweilen kann die Erklärung der Vulkanisationsvorgänge kurz dahin zusammengefaßt werden: der Schwefel schmilzt zuerst, dann löst er sich im Kautschuk, um sich weiter mit der Zeit in steigendem Maße chemisch mit ihm zu verbinden. (Gummi-Zeitung 27. 1301—2.) ALEXANDER.

W. Spence, *Über die Löslichkeit von Schwefel im Kautschuk*. Vf. wirft LOEWEN (vgl. das vorsteh. Ref.), ohne seine Behauptung durch Tatsachenmaterial zu belegen, eine ganz irrtümliche Auffassung des von SPENCE und dessen Mitarbeitern veröffentlichten Materiales vor. In einem Nachwort weist LOEWEN diesen Vorwurf zurück. (Gummi-Zeitung 27. 1646—47.) ALEXANDER.

E. Stern, *Vulkanisation des Kautschuks und Strahlungsenergie*. Mit Bezug auf die Veröffentlichung von BERNSTEIN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 193; C. 1913. I. 2190) weist Vf. darauf hin, daß die vulkanisationsbeschleunigende Wrkg. ultravioletter Strahlung auf die äußerste Oberfläche beschränkt bleiben muß. Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn Strahlungsquellen, die wie Röntgenstrahlen oder die Strahlung radioaktiver Stoffe durch ein starkes Eindringungsvermögen ausgezeichnet sind, in Betracht gezogen werden. Vf. ist der Meinung, daß durch die Anwendung dieser Strahlenarten der Technik der Vulkanisation neuartige Wege eröffnet werden können, und empfiehlt die Ausführung von Unterss. nach dieser Richtung hin. (Gummi-Zeitung 27. 1340.) ALEXANDER.

Marcusson, *Zur Frage der Zusammensetzung der hochsiedenden Mineralöle*. Der Vf. erwidert auf die Ausführungen von CHARITSCHKOW (S. 628), daß nach Unterss. von NASTJAKOW u. SEVERIN die cyclischen Olefine mit Formaldehyd u.  $H_2SO_4$  feste Formolite bilden, die zum Teil in W. l. sind. Die bei der Nitrierung von Mineralschmierölen vom Vf. erhaltenen Prodd. sind auf Grund ihres hohen N-Gehaltes und der leichten Abspaltbarkeit von salpetriger S. unter dem Einfl. von Alkalien als Dinitroverbb. angesprochen worden. Sie zeigen Säurecharakter. Von „Harzstoffen und Solaröledestillaten“ war in den Ausführungen des Vfs. nicht die Rede. Daß bei der Behandlung hochsd. Erdöledestillate mit Formalin Polynaphthene oder eine Mischung derselben mit Naphthenen entsteht, ist nur für ein bestimmtes russisches Öl nachgewiesen worden. Daß Dinaphthene u. phenylierte Naphthene den Schmierölfractionen ähnlich sind, steht durchaus im Einklang mit den Ausführungen des Vfs. (Chem.-Ztg. 37. 909. 29/7. [14/7.] Berlin-Lichterfelde W.)

JUNG.

E. L. Sellars und C. Campbell, *Einige Bedingungen für die Explosionen von Kohlengas und Luft*. Teil I von SELLARS u. CAMPBELL und II. von SELLARS. Beschreibung von Verss. und ihrer Ergebnisse zur Erweiterung der Kenntnisse über die Explosionen in Kohlengruben durch Best. des Fortschreitens der Explosion in Rohren von 4—18 m Länge und 12—44 mm Durchmesser unter verschiedenen Bedingungen. Das verwendete Gasgemisch enthielt etwa 10—12% Kohlengas. (Vgl. DIXON, S. 826.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 730—36. 31/7.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 12o. Nr. 263456 vom 20/6. 1912. [9/8. 1913].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Allylverbindungen.** Man gelangt zu *Allylformiat*, wenn man *Ameisensäure*, fertig gebildet oder in statu nascendi (wie sie z. B. beim Erhitzen von Oxalsäure entsteht), auf die *Mono-* u. *Diglyceride* vom Typus des *Mono-* und *Diacetins*:  $C_3H_5(OH)_2(OAc)$ , bezw.  $C_3H_5(OH)(OAc)_2$ , worin Ac einen Säurerest bedeutet, einwirken läßt. Es wurde hierbei gefunden, daß je nach der Menge der zur Einw. gelangenden Ameisensäure die Säuregruppen der Glyceride entweder vollständig oder teilweise entfernt werden. Es destillieren beim Erhitzen entweder *Allylformiat* oder gegebenenfalls ein Gemenge von *Allylformiat* mit demjenigen Ester des *Allylalkohols*, dessen Säureradikal in dem Glycerid vorhanden gewesen ist, z. B. *Allylacetat*. Nebenbei entsteht gewöhnlich auch etwas *Allylalkohol*. Die *Allylverb.* können nachher entweder durch fraktionierte Dest. voneinander getrennt oder gemischt zu verschiedenen Zwecken benutzt werden. Die Umsetzung zwischen der Ameisensäure, der Oxalsäure usw. einerseits und den Glyceriden andererseits wird durch Zusatz verschiedener katalytisch wirkender Stoffe beschleunigt. In dieser Richtung wirken SS., wie Oxalsäure, die zu der Ameisensäure von vornherein zugesetzt werden, sowie Neutralkörper, wie Salmiak, reaktionsbefördernd.

Kl. 80b. Nr. 263179 vom 7/9. 1911. [31/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250433.)

**Julius Elsner, Berlin-Friedenau, Verfahren zur Herstellung von Schlacken-zement.** Es wird die feingemahlene und gesiebte Schlacke mit der wss. Lsg. der sogenannten Kontaktsalze getränkt, als Brei in den Brennofen eingesetzt und bei einer Temp. von höchstens 1000° unter Zuführung eines Luftstromes gebrannt, wobei gegen Ende des Brennens bei hochschweifliger Schlacke Dampf zugeleitet werden kann.

Kl. 89c. Nr. 263277 vom 27/1. 1912. [2/8. 1913].

**The Simmons Sugar Company, Kenosha, Wisconsin, V. St. A., Verfahren, um zerkleinertes Zuckerrohr vor der Extraktion in einen luft- und gärungsbeständigen Zustand überzuführen,** dadurch gekennzeichnet, daß man das zerkleinerte Zuckerrohr in einer drehbaren, mit Mischflügeln u. dgl. ausgestatteten Trommel während der Durchmischung mit Hilfe eines hochoberhitzten Gasstromes schnell bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 6—15% trocknet u. die so erhaltene M. in die Form von Briketts o. dgl. preßt.