Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 19. 13. Mai.

Apparate.

Robert W. Curtis, *Automatischer Gasentwicklungsapparat.* Den App., der leicht aus einfachen Materialien im Laboratorium hergestellt werden kann, zeigt Fig. 33. Die Röhren *E* und *F* müssen so eingesetzt sein, daß sie den Stopfen gasdicht schließen, aber doch ein Hinauf- und Hinabgleiten des Stopfens und der Flasche *A* ermöglichen. Rohr *E* muß so weit sein, daß Fl. ohne Schwierigkeit durchfließen kann. Flasche *A* enthält bis *H* Ziegelstein- oder Glasbrocken, darüber die entwickelnde Substanz. Durch *F* wird unter Öffnung des Glas- oder Quetschhahnes *G* verd. S. o. dgl. bis über *H* einlaufen gelassen. Wird *G* geschlossen, so tritt *E* in Wrkg., und der App. ist automatisch. Um ein Abtropfen durch Ausströmen von Gas (z. B. über Nacht) zu verhüten, wird *A* gehoben, bis *E* nicht mehr in die Fl. in *B* taucht, und dann *A* gesenkt, wonach der Flüssigkeitsrest in *E* in eine andere Flasche abtropft. Bei erneutem Gebrauch wird wieder genügend Fl. für *B* durch *F* eingeführt. Die verbrauchte Fl. wird aus *B* entfernt und der App. mittels *F* u. *E* gereinigt. Bei Anwendung einer dreiwulstigen WOULFFschen Flasche statt *A* wird die Füllung erleichtert. (Chem. News **109**. 124. 13/3. [12/2.] Coll. of the City of New York.) BLOCH.

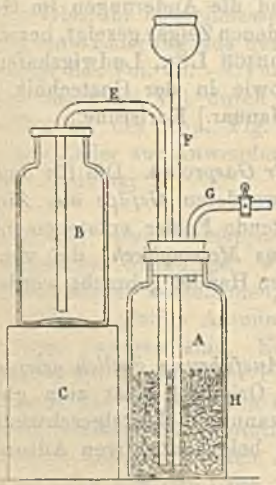


Fig. 33.

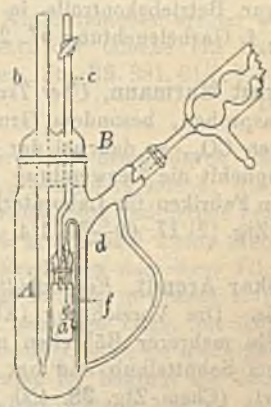


Fig. 34.

L. Tschugajew und W. Chlopin, *Über ein neues Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei höheren Temperaturen.* Das Prinzip des von den Vff. konstruierten *Apparates* (Fig. 34; zu beziehen von P. ALTMANN, Berlin) besteht darin, daß die *Löslichkeitsbestst.* unter vermindertem Druck stets bei der durch Druckänderung

variierbaren Siedetemp. der gesättigten Lsg. durchgeführt werden. Größe und Konstanz des mittels Wasserluftpumpe erzeugten Minderdruckes werden bei genaueren Beststt. durch einen Quecksilberdruckregulator reguliert. Das die gesättigte Lsg. und überschüssige Substanz enthaltende Gefäß *A* trägt einen mit 2 Röhren *b* und *c* versehenen Glasstöpsel *B*; in *b* bringt man ein Thermometer unter, *c* trägt am unteren Ende einen Glasstöpsel *d* mit Wägegläschen *a*. Im Stöpsel *d* befindet sich noch ein Röhrchen *e*, das eine Filtriervorrichtung (Watte oder Asbest) enthält und oben mit einem Schliff endet, auf den man einen Heber *f* setzt. *b* und *c* tragen oben durch Schraubenquetschhahn verschließbare Gummischläuche; der Minderdruck wird durch die Menge der in *A* durch *b* u. System *caf* einströmenden Luft reguliert. Man hält die Temp. des Heizbades ca. 5—10° über dem jeweiligen Kp. der Lsg., läßt kochen, bis Sättigung erreicht ist — gewöhnlich nach ca. 1 Stde. — und filtriert dann, entweder durch Saugen bei *c* oder Eintretenlassen von Luft durch den Kühler, eine bestimmte Menge der gesättigten Lsg. in das Wägegläschen *a*.

Mit dem App. wurden folgende Löslichkeitsdaten (in Gewichtsprozenten) ermittelt: *Lithiumcarbonat* in W.: 0,723 bei 95°, 0,833 bei 75°. — *Calciumoxyd* in W.: 0,0580 bei 95°, 0,0705 bei 76°. — *Kaliumnitrat* in W.: 46,39 bei 50°, 51,55 bei 58°, 53,41 (Gleichgewicht von unten erreicht), bezw. 53,87 bei 62°, 57,04 bei 68°. — *Kaliumchlorat* in W.: 17,37 bei 53°, 23,25 bei 68°, 28,53 bei 81°, 30,46 bei 88°. — *Ammoniumchlorid* in W.: 38,23 bei 75°. — Der App. ist auch für Löslichkeitsbeststt. mit organischen Mitteln geeignet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 154—62. 18/3. [23/1.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Lehr- und Versuchsgasanstalt, *Über einen automatisch registrierenden Gasdichteschreiber.* Es wird über die Unters. einer Vorrichtung zur automatischen Registrierung des spezifischen Gewichtes von Gasen, Patent SIMMANCE u. ABADY, berichtet. Das dem App. zugrunde liegende Prinzip besteht darin, daß das Gewicht einer etwa 1 m hohen Gassäule gewogen und die Änderungen im Gewicht des Gases durch einen mit dem Wagebalken verbundenen Zeiger gezeigt, bezw. registriert werden. Der App. — zu beziehen von FRIEDRICH LUX, Ludwigshafen a. Rh. — wird zur Betriebskontrolle in Gaswerken, sowie in der Gastechnik empfohlen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 256—58. 14/3. [Januar.] Karlsruhe.) BLOCH.

Ernst Murmann, *Über Transportgefäße für Gasproben.* Die für den Transport von Gasproben, besonders Grubengasen, verwendeten *Gefäße aus Zinkblech* absorbieren CO_2, so daß bei der Analyse bedeutende Fehler entstehen müssen, der Vf. empfiehlt die Verwendung von Gefäßen aus *Messingblech*, die von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumbedarf in den Handel gebracht werden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 69—70. 1/4. Pilsen.) JUNG.

Oskar Arendt, *Ein Schüttelapparat zur Ausführung zeitlich genauer Schüttelversuche.* Die Vorrichtung (Abbildungen im Original) dient zum gleichzeitigen *Schütteln* mehrerer Röhrchen mit gleicher bekannter Schüttelgeschwindigkeit und gleichem Schüttelhub und hat sich besonders bei quantitativen Adsorptionsverss. bewährt. (Chem.-Ztg. **38**. 450. 7/4. Berlin.) HÖHN.

Armin Spitzer, *Entnahme von Gaslösungen, insbesondere Radiumemanationslösungen, aus Gefäßen.* Die gewöhnlichen *Apparate* zur Entnahme bestimmter Mengen eines *Gases*, das in einer *Fl. gel.* ist, haben, soweit sie mit Druckluft arbeiten, den Nachteil, daß sich der Gehalt der Lsg. an Gas nach jeder Entnahme ändert. Zur Vermeidung dieses Übelstandes hat Vf. verschiedene Versuchsanord-

nungen konstruiert (siehe Fig. 35, 36, 37). An den Glasballon (Fig. 35), der die Gaslsg. enthält, wird bei *A* die Vorlage angeschlossen; die Luft in der Kautschukblase *K* wird mittels des Handgebläses *G* komprimiert und der Quetschhahn bei *H* geöffnet. Der schädliche Raum ist durch eine nicht permeable Kautschukwand abgeschlossen, so daß das Gas nicht in das zweite Lösungsmittel diffundieren kann.

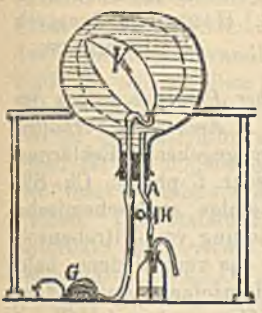


Fig. 35.

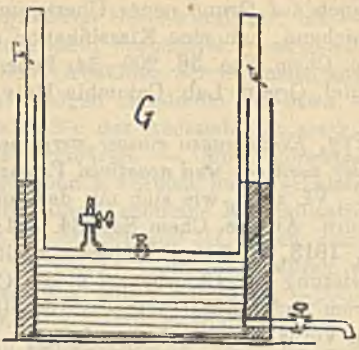


Fig. 36.

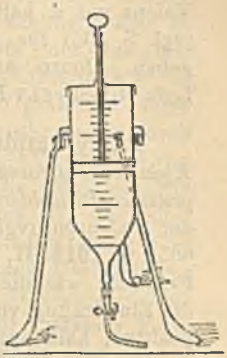


Fig. 37.

Für die Herst. von Trinkpräparaten eignet sich die Apparatur nicht, da dem W. der Geschmack des Kautschuks anhaftet. — App. Fig. 36 besteht aus einem Topf mit doppelten Seitenwänden, in denen die Führungswand *F* einer ziemlich dicht an die Seitenwände anliegenden Glocke *G* entlang gleitet. In der Doppelwand ist als hydraulischer Abschluß eine Quecksilber- oder Glycerinfüllung. Der Boden der Glocke *B* schwimmt auf der Oberfläche der Lsg. und sinkt bei Entnahme mit dem Flüssigkeitsspiegel. — App. Fig. 37 ist im Prinzip eine größere Spritze aus Glasrohr (Durchmesser 11 cm), deren Kolben einen Körper aus Hartgummi und eine Liderung aus geschmeidigem Leder besitzt. Eine Skala auf dem Glasrohr zeigt das Vol. an. — Von weiteren App. werden erwähnt eine Anordnung, bei der das abgefüllte Vol. durch Eintragen von Kieselsteinchen ersetzt wird, und eine Modifikation des App. Fig. 36, bei der statt der Glocke ein Harmonikaverschluß aus Leder zur Anwendung kommt. (Chem.-Ztg. **38**. 381. 21/3. Freiwaldau. Radiuminst. „Altvater".) BUGGE.

Paul Pikos, *Aluminiumapparate, Ursache ihrer Zerstörung durch Kupfer auf galvanokatalytischer Grundlage.* Verschiedene Fll., besonders solche, die sich als Leiter zweiter Klasse auszeichnen, und die sich vollständig indifferent gegen Aluminium verhalten, greifen Aluminiumgefäße stark an, sobald kleine Mengen von Kupfersalzlsgg. zugegen sind. Es findet beim Erwärmen derartiger Fll. in Aluminiumgefäßen ein galvanischer Prozeß statt. Das in Lsg. gewesene Kupfer fällt aus, und zwar aus s. Lsgg. rein metallisch, aus neutralen Lsgg. mit Kupferoxyd gemischt. Sobald der elektromotorische Vorgang beendet, alles Cu niedergeschlagen und in direkten Kontakt mit dem Aluminium getreten ist, beginnt die katalytische Zerstörungsarbeit. Aus den Lsgg. wird H abgespalten, welches den Nd. zersprengt. Eine unendlich feine Schicht von Kupferteilchen tritt als schwebende Anode auf. Durch die chemische Einw. entsteht aus dem angegriffenen Al eine kolloidale Verb., u. zwar Aluminiumhydroxyd, oft auch ein Nd. von Aluminiumoxyd. Beim Arbeiten mit vollständig kupferfreien Prodd. sind Aluminiumgefäße unverwüstlich. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 152. 10/3. [5/1.] Zarjewo.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. George Falk und J. M. Nelson, *Die Elektronenauffassung der Valenz. V. Polare und nichtpolare Valenz.* Vff. sprechen sich gegen die von BRAY u. BRANCH (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1440; C. **1913**. II. 1839) vertretene Auffassung der Valenz aus u. halten auch auf Grund neuer Überlegungen ihre eigene Auffassung (vgl. S. 835) für hinreichend, um eine Klassifikation der Valenzerscheinungen zu geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 209—14. Febr. [1/1.] HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT-Hospital. Organ. Lab. Columbia Univ.) LEIMBACH.

Harry Shipley Fry, *Erklärungen einiger stereochemischer Probleme mittels der Elektronenauffassung der positiven und negativen Valenzen. I. Anormales Verhalten gewisser Benzolderivate.* Vf. zeigt, wie sich mit der von ihm gegebenen Erklärung der Valenzen (vgl. Journ. Americ. Chem Soc. **34**. 664; Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 665; C. **1912**. II. 787; **1913**. I. 1586 u. frühere Arbeiten) einige stereochemische Probleme wie die Nitrierung von Chlorbenzol u. die Chlorierung von Nitrobenzol, die Einwirkung von Brom und Jod auf benzoesaures Silber, das verschiedene, bald positive, bald negative Verhalten der Carboxylgruppe am Benzolkern und andere ungezwungen erklären lassen. Einzelheiten im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 248—62. Februar 1914. [15/12. 1913.] Cincinnati. Ohio.) LEIMBACH.

Harry Shipley Fry, *Positiver und negativer Wasserstoff, die Elektronenformel des Benzols und der status nascendi.* Vf. sucht das V. negativer H-Atome theoretisch zu begründen und praktisch als wahrscheinlich zu erweisen; er betrachtet die Tatsachen, welche das Vorhandensein von positiven und negativen H-Atomen am Benzolkern fordern, und schlägt eine Definition des sog. status nascendi vor. Es ist ein unbeständiger Zustand einer Substanz, welche eine Fähigkeit zeigt u. eine Neigung, Elektronen zu verlieren oder Elektronen gewinnen und dabei in einen beständigeren Zustand überzugehen. Wenn die Substanz (Ion, Atom oder Verb.) negative Elektronen verliert, so wirkt sie reduzierend; wenn sie sich mit negativen Elektronen verbindet, so wirkt sie oxydierend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 262—72. Februar 1914. [15/12. 1913.] Cincinnati. Ohio.) LEIMBACH.

A. H. Richard Müller, *Über total instabile Formen.* (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 172; C. **1913**. I. 1381.) Anstatt die totale Instabilität einer Form durch die Ermittlung des Zustandsdiagramms zu kennzeichnen, ist es in vielen Fällen leichter möglich, durch Best. des Volumens und der Schmelzwärme sich über die totale Instabilität zu orientieren, und zwar ist die betreffende instabile Form aller Wahrscheinlichkeit nach total und nicht partiell instabil, wenn das Volumen der instabilen Form größer als das der zugehörigen stabilen Form ist, oder wenn ihre *Volumänderung beim Schmelzen* kleiner ist als die der stabilen Form, und dieselbe Beziehung für die *Schmelzwärmen* gilt. Vf. untersuchte in dieser Hinsicht verschiedene als polymer bekannte Stoffe u. bestimmte außerdem zur Orientierung das *spontane Krystallisations-* und *Umwandlungsvermögen*, die *lineare Krystallisations-*, bezw. *Umwandlungsgeschwindigkeit* und die *Assoziation der Schmelzen* (durch Best. der *capillaren Steighöhe* bei verschiedenen Tempp.).

4-Brom-1,2-dinitrobenzol. Die (total) instabile Form (oktaederförmige Krystalle; F. 34,8°) bildet sich beim Abkühlen der Schmelze auf 20—25°. Die stabile Form (Sphärolithe; F. 59,5°) hat bei dieser Temperatur ein verhältnismäßig geringes spontanes Krystallisationsvermögen. Das Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens der instabilen Form liegt bei etwa —50°. Das

käufliche Präparat hat ein geringeres spontanes Krystallisations-, bezw. Umwandlungsvermögen als das aus Alkohol umkrystallisierte. Bei rascher Abkühlung der Schmelze unter —60° erhält man ein beständiges Glas, dessen spontanes Krystallisationsvermögen bei —35° geringer als bei direktem Abkühlen der Schmelze auf —35° ist. — *Phthalid.* Aus der Schmelze entstehen zunächst (total) instabile Kerne (Sphärolithe; F. 65,8°). Die stabile Form (F. 72,8°) bildet sich erst bei 20° durch spontane Umwandlung, deren Geschwindigkeit bis —40° zunimmt; eine B. direkt aus der Schmelze wurde nicht beobachtet. — *Acetamid.* Die (total) instabile Form (F. 71,1°) bildet sich beim Abkühlen der Schmelze auf 35°. Oberhalb 0° ist das spontane Umwandlungsvermögen (Maximum bei etwa —60°) praktisch gleich Null; F. der stabilen Form 82,3°; das Acetamid ist stark hygroskopisch; durch Feuchtigkeit werden die FF. erniedrigt. — *Monochloressigsäure.* Vf. konnte von den in der Literatur angegebenen 4 Formen nur 3 erhalten. Die total instabile Form III (F. 50,20°) entsteht durch spontane Krystallisation aus der Schmelze. Die total instabile Form II (F. 56,18°) aus III durch starke Erschütterung oder Reiben. Die stabile Form (F. 61,30°) bildet sich durch spontane Umwandlung unterhalb Zimmertemp., besonders leicht unterhalb —20°. — *Natriumthiosulfatpentahydrat*, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Bei —20° krystallisiert die (total) instabile Form (F. 33°), bei —40° auch die stabile Form (F. 48°). Bei —80° erhält man ein beständiges Glas. — *α,β-Dibrompropionsäure.* Bei längerem Erhitzen bräunt sich die Schmelze infolge Zers.; durch Verzögerung des spontanen Krystallisationsvermögens macht sich die Zers. bedeutend früher geltend als durch die Gelbfärbung. Die (total) instabile Form (F. 51°) bildet sich rasch bei Zimmertemp. u. zeigt eine bemerkenswerte Stabilität. Die stabile Form (F. 64°) entsteht meist erst gegen —60°. — *β-Aminocrotonsaures Äthyl.* Das spontane Krystallisationsvermögen ist gering. Die (total) instabile Form (F. 19,98°) entsteht spontan unterhalb 19°. Die stabile Form (F. 33,88°) bildet sich durch Umwandlung gegen —50° (Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens unterhalb —80°). — *Erythrit.* Das spontane Krystallisationsvermögen hat sein Maximum zwischen 30—40°; es scheidet sich eine (partiell) instabile Form (F. 104°) aus. Das Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens in die stabile Form (F. 117°) liegt bei etwa 60°. Die Umwandlung erfolgt unter Volumzunahme. Für die instabile Form ist bei höheren Drucken eine Umwandlungskurve zu erwarten. Bei starker Abkühlung erhält man leicht ein Glas. — *Glykolsäure.* Die (total) instabile Form (F. 63°) bildet sich spontan gegen 30°. Das spontane Umwandlungsvermögen in die stabile Form (F. 78°) ist bereits bei 40—50° recht groß.

Nitro-p-acettoluid. Das spontane Krystallisationsvermögen der gelben (total) instabilen Form ist ziemlich groß, doch tritt bald Umwandlung in die stabile Form ein; letztere erscheint meist weiß, weil infolge der Volumkontraktion Trübung eintritt. — *m-Chlornitrobenzol.* Ist der Stoff vollkommen rein, so ist es fast unmöglich, die instabile Form zu erhalten, da sie sich sofort umwandelt. Möglicherweise existieren zwei instabile Formen. — *m-Bromnitrobenzol* besitzt außer der stabilen Form (F. 54°) noch eine außerordentlich instabile Form. — *m-Dinitrobenzol.* Die instabile Form ist recht schwer zu erhalten (am besten durch Abkühlen einer kleinen Menge auf einem Uhrglas). Die Umwandlung erfolgt rasch (offenbar unter Kontraktion). — *4-Chlor-1,2-dinitrobenzol.* Außer den bekannten Formen (Sphärolithe) mit den FF. 50 und 43° fand Vf. eine dritte (einzelne Krystalle) mit dem F. 27°. Die zweite Form scheint einer anderen Gruppe anzugehören; die Umwandlung der zweiten Form in die stabile erfolgt unter Dilatation, die der dritten unter Kontraktion. — *4-Chlor-1,3-dinitrobenzol.* Es existieren mindestens 4 Formen mit den FF. 38,8, 37,1, 36,3, 28°. Die Krystallisationsgeschwindigkeiten sind klein. Bei Abkühlung auf —60° erhält man in der glasigen M. gleichzeitig mehrere

Formen, welche bei Zimmertemp. recht stabil sind. — *p-Nitrotoluol.* Neben der bei 52° schm. stabilen Form existiert eine total instabile, deren F. nicht bestimmt werden konnte. — *p-Jodtoluol* u. *p-Bromtoluol* zeichnen sich durch geringe Unterkühlbarkeit und große Krystallisationsgeschwindigkeit aus. Eine instabile Form konnte bei ihnen nicht erhalten werden. — Bei den ortho-Verbb. erhält man leichter instabile Formen, während die stabilen Formen erst bei sehr starker Abkühlung (etwa auf —60 bis —80°) entstehen. — *o-Nitrotoluol.* F. stabil —3,7°, (partiell) instabil —9,47°. — *o-Quecksilberditolyl.* Außer der stabilen Form (F. nach dem Umkrystallisieren 102°) existiert eine instabile (F. 89°), welche sich spontan aus der Schmelze bildet und beim Impfen unter Volumabnahme und Wärmeabgabe in die stabile übergeht. — *Acetanilid.* Bei langsamer Abkühlung einer dünnen Schicht der Schmelze entsteht häufig eine durchsichtige (total) instabile Form. Sie wandelt sich rasch, ehe der F. bestimmt werden konnte, in die (undurchsichtige) stabile Form um. — *Benzamid.* Die (total) instabile Form (F. 95°) wandelt sich rasch in die stabile (F. 128°) um. — *α-Nitronaphthalin.* Spontanes Krystallisationsvermögen der beiden Formen (FF. 58,5 und 52°) und Umwandlungsvermögen sind groß. — *Triphenylmethan.* Die instabile Form bildet sich bei niedrigeren Tempp. (—10°) als die stabile (Maximum des spontanen Krystallisationsvermögens bei 30°. Durch starke Abkühlung erhält man leicht ein Glas.

Thiosinamin. Es treten stets mehrere Formen gleichzeitig auf, deren Umwandlungsgeschwindigkeit gering ist. — *Vanillin.* Vf. beobachtete zwei Arten Sphärolithe von annähernd gleichem F., bei denen eine Umwandlung nicht beobachtet werden konnte. — *Diazoamidobenzol.* Während die stabile Form goldgelb gefärbt ist, hat die instabile (F. um 10° niedriger) eine dunklere Farbe. Stets traten beide Formen gleichzeitig auf; eine Umwandlung war nicht bemerkbar. — *o-*, *m-* und *p-Nitrobenzoesäure* besitzen instabile Formen. Bei der p-Verb. trat sie selten auf, bei der o-Verb. dagegen stets, wandelt sich aber sofort in die stabile um. Bei der m-Verb. krystallisieren schon bei geringer Unterkühlung spontan zwei instabile Formen mit bei Zimmertemp. geringer Umwandlungsgeschwindigkeit aus; Maximum des spontanen Umwandlungsvermögens bei 80°. — *Schwefelharnstoff.* Die instabile Form wandelt sich sogleich in die stabile um. — *Äthylharnstoff.* Aus der Schmelze krystallisieren zwei Arten Sphärolithe, die durch ihr Aussehen sich nicht unterscheiden, aber durch ihre Krystallisationsgeschwindigkeit und ihren F. (95,0 u. 85,6°). Im Polarisationsmkr. sieht man bei der Umwandlung einen Farbenumschlag. — *Methylharnstoff.* Unter dem Polarisationsmkr. wurde eine instabile Form beobachtet. — Bei *Thymol* wurde nur eine Form beobachtet; ebenso bei *Phthalsäure*, *Phthalsäureanhydrid*, *Dichloracetamid*, *Amidoazobenzol*, *p-Azotoluol*, *p-Dichlorbenzol.* Bei *Salicylsäure* ist die instabile Form infolge Umwandlung in die stabile nur für einen Augenblick sichtbar. — Eine total instabile Form besitzt ferner *Menthol* (HULETT, Ztschr. f. physik. Ch. **28.** 668; C. **99.** I. 1146) u. *Benzophenon*, während *Methylenjodid* (TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen, S. 278) eine partiell instabile Form hat.

Die untersuchten Stoffe sind fast alle stark assoziiert; wenig assoziiert sind amidocrotonsaures Äthyl, gar nicht assoziiert Thymol, p-Jodtoluol u. p-Bromtoluol. — Die Beobachtungen des *spontanen Krystallisationsvermögens* der stabilen und instabilen Formen bestätigen die von TAMMANN bereits gemachte Erfahrung, daß sich aus einer Schmelze bei einer bestimmten Temp. gleichzeitig mehrere Formen ausscheiden können. Bei steigender Unterkühlung wächst die Zahl der Krystallisationszentren an. In einigen Fällen ließ sich ein Maximum konstatieren; in den meisten Fällen war sie so groß, daß der Stoff nicht als Glas erhalten werden konnte. Das *spontane Umwandlungsvermögen* wächst mit sinkender Temp. gleichfalls an. Auch hier konnte in einigen Fällen ein Maximum beobachtet werden; meistens

wurde jedoch bis —80° ein Maximum nicht erreicht. Viele der untersuchten Stoffe besitzen eine abnorme Temperaturabhängigkeit der *Krystallisationsgeschwindigkeit*, indem dieselbe in Unterkühlungsgebieten, in denen sie nach TAMMANN von der Temp. unabhängig sein sollte, bei weiterer Unterkühlung noch ansteigt, und zwar ist bei einem u. demselben Stoff das Anwachsen der Krystallisationsgeschwindigkeit der einzelnen Formen um so größer, je größer die Krystallisationsgeschwindigkeit der betreffenden Form ist. Diese abnorme Temperaturabhängigkeit findet sich besonders bei stärker assoziierten Schmelzen.

Die *Umwandlungsgeschwindigkeiten* zeigen bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit drei Gebiete. Im Gebiet A, einige Grade unterhalb des F., sind die Beobachtungen unregelmäßig, indem infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme der Krystallfaden zerreißt. Im Gebiet B ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Unterkühlung unabhängig; dieses Gebiet erstreckt sich nur bei großer Umwandlungswärme über ein größeres Temperaturintervall (z. B. bei Phthalid). Im Gebiet C fällt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temp. ab. Beziehungen zwischen der Krystallisations-, bezw. Umwandlungsgeschwindigkeit u. dem Stabilitätsgrad bestehen nicht. Die Geschwindigkeit, mit der ein Krystall wächst, ist in erster Linie eine charakteristische Eigenschaft des Krystalls selbst u. weniger vom Medium abhängig. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 177—242. 7/1. 1914. [30/9. 1913.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

A. **Wohl**, *Untersuchungen über die Zustandsgleichung.* Da die VAN DER WAALSsche Gleichung die Zustandsbedingungen der Flüssigkeiten und Gase nicht völlig genau wiedergibt, so wurde eine größere Zahl von anderen ähnlichen Formeln auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Am besten scheint sich die Gleichung:

$$\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v}$$

zu eignen, deren Konstanten sich eindeutig aus R, T_k und p_k ergeben. a und c sind Temperaturfunktionen, b eine Druckfunktion. Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes wird durch $\frac{a}{\vartheta}$, die des Abstoßungsgliedes oberhalb T_k durch $\frac{c}{\vartheta_1}$, unterhalb T_k durch $\frac{c}{\vartheta_2}$ gegeben. Für Druckwerte unterhalb p_k ist b konstant. Aus dieser neuen Zustandsgleichung ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\frac{R \cdot T_k}{p_k \cdot v_k} = 3{,}75; \qquad v_k = {}^4/_{15} \cdot \frac{RT_k}{p_k}; \qquad b = {}^1/_4 v_k = \frac{RT}{15 p_k};$$

$$a = 6 v_k^2 \cdot p_k; \qquad c = 4 v_k^3 \cdot p_k.$$

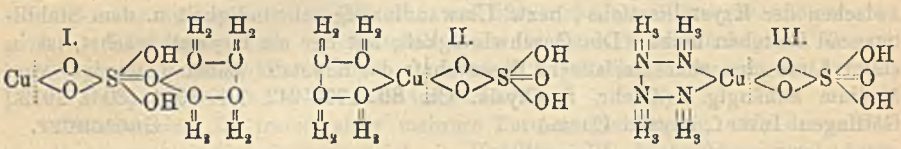
Aus der Gaskonstante $R = 6{,}241 \cdot 10^4$ und den kritischen Daten des *Fluorbenzols* $T_k = 559{,}55$ u. $p_k = 33912$ mm ergibt sich so $b = 68{,}65$, $a = 8{,}5842 \cdot 10^{12}$ und $c = 8{,}7943 \cdot 10^{17}$. Es werden dann noch die Konstanten des *Normalpentans*, *Isopentans*, *Äthylalkohols*, *Kohlendioxyds*, *Argons*, *Heliums*, *Sauerstoffs* und *Wasserstoffs* berechnet. Die mit Hilfe dieser Daten dann berechneten Druckwerte stimmen mit den beobachteten gut überein. Es werden dann noch andere Gleichungsformen geprüft. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 1—39. 31/3. [30/12. 1913.] Danzig. Techn. Hochschule.) MEYER.

James Mac Leod-Brown, *Über die Konstitution der Hydrate.* I. Mitteilung. Es wird über die Art und Weise *der Bindung des Hydratwassers an das Molekül* eine Theorie aufgestellt, welche auf der Veränderlichkeit der Valenz beruht und

an den Hydraten des Cuprisulfats erläutert wird. Cuprisulfat bildet drei Hydrate, ein Mono-, Tri- und ein Pentahydrat:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Das im Monohydrat enthaltene W. hat offenbar eine von den vier anderen Mol. H_2O ganz verschiedene Funktion, da es erst bei wenig unter 200° in Freiheit gesetzt wird. Die verbleibenden 4 Mol. sind in zwei verschiedenen Arten gebunden; je 2 Mol. H_2O sind in ähnlicher Weise gebunden, das eine Paar aber fester als das andere. Wenn diese 4 Mol. alle in der gleichen Art gebunden wären, so erschiene die B. eines Trihydrats unmöglich, denn aus dem Pentahydrat würden alle 4 Mol. gleichzeitig freigemacht werden, oder falls sie sich einzeln abspalten könnten, müßten auch Hydrate mit 2 und 4 Mol. H_2O gebildet werden u. bekannt sein. — Der Vf. gibt den Hydraten nun zwei Konstitutionsformeln (I. und II.), in welchen die punktierte Linie Anion und Kation trennt. In I. ist das Anion stark komplex; auf andere Einwände gegen diese Formel wird später hingewiesen werden.



Formel II. mit vierwertigem Kupfer zeigt Anion u. Kation mehr im Gleichgewicht. Drückt diese Formel II. die Konstitution des Pentahydrats aus, so müssen auch Verbb. erhalten werden können von der Konstitution $[CuW_x \cdot R_y]SO_4 \cdot H_2O$, worin W_x die Anzahl der Moleküle nichtsubstituierter OH_2-Gruppen, R_y die Anzahl der durch R substituierten Gruppen, und $x + y = 4$ sind. Das bekannteste Beispiel für eine solche Verb. ist wohl das Cupritetramminsulfat, $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (III.). (Chem. News **109**. 123. 13/3. Kent Gardens, Ealing, London W.) BLOCH.

Karl Seelis, *Messung der Brownschen Molekularbewegung als Funktion der inneren Reibung. Mit einer Einschaltung: Theorie des Verdachtes auf systematische Fehler.* Es sollte untersucht werden, ob die *Einsteinche Formel* für die BROWNsche Bewegung eines suspendierten Teilchens: $\Delta^2 = \frac{R \cdot \vartheta}{N} \cdot \frac{\tau}{3\pi \cdot \eta \varrho}$ ihre Gültigkeit beibehält, wenn man vom flüssigen zum amorph festen Zustande, d. h. zu größeren inneren Reibungen übergeht. Zur Unters. gelangten Suspensionen von Zinnober in Glycerin-Wassergemischen. Es wurde zuerst die *innere Reibung η dieser Glycerin-Wassermischungen* nach dem Prinzip des Hin- und Herströmens unter konstantem Drucke gemessen. Dabei ergab sich, daß die von E. HAGENBACH an der POISEUILLEschen Gleichung angebrachte Korrektion auch bei dieser Methode anzubringen ist. Es wurden x ccm Glycerin mit 100 x ccm W. gemischt.

x	Temp. °	$10^3 \cdot \eta$	x	Temp. °	$10^3 \cdot \eta$	x	Temp. °	$10^3 \cdot \eta$
0	25,00	9,00	35	25,30	25,38	75	25,12	162,0
15	25,17	13,50	40	25,08	30,54	75	25,13	162,1
	25,01	13,54	50	24,98	45,21	75	27,52	145,8
30	25,00	21,73	55	25,01	57,8	100	25,12	903
	24,91	21,74						

Die *Verschiebung der suspendierten Zinnoberteilchen*, die nach vorhergehender Zentrifugation annähernd gleiche Größe besaßen, geschah nach SEDDIG auf photographischem Wege im Ultramikroskop. Es ergab sich, daß für eine Lsg. die Be-

ziehung: $\Delta_2 = \Delta_1 \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}}$ gut erfüllt ist, wenn Δ_1 und Δ_2 die in den Zwischenzeiten τ_1 und τ_2 beobachteten Verschiebungen des Teilchens sind. Der Ausdruck: $\Delta_\tau \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$ = konst. hingegen, der für alle Lsgg. konstant sein sollte, weist erhebliche Abweichungen auf, die besonders in dem Gebiete von 20—50% Glycerin auffallend werden.

Der *Radius der suspendierten Zinnoberteilchen* wird nach zwei Methoden bestimmt; aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Suspension absetzt, und aus der Zahl und der Menge der in 1 ccm Suspension enthaltenen Teilchen. Die Zahl dieser Teilchen wurde im Ultramikroskop mit Hilfe einer Zählkammer, ihre Menge auf mikrochemisch-elektroanalytischem Wege bestimmt. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte sind erheblich verschieden, so daß das *Stokessche Gesetz* hier seine Gültigkeit verliert. Im Einklang hiermit ergibt sich, daß das EINSTEINsche Gesetz, absolut genommen, für die verwendete Suspension ungültig ist. Die gefundenen Verschiebungen betragen nur etwa die Hälfte der von der Theorie verlangten. Als Grund für die absolut genommene Ungültigkeit des EINSTEINschen Gesetzes wird eine körnige Struktur der Oberfläche der Teilchen herangezogen. Speziell im Gebiete der 20—50%ig. Mischungen wird ein Einfluß von *Komplexmolekülen* aus Glycerin und W. vermutet. Es wird dann die STOKESsche Formel über den Fall von Kugeln in einem Medium von der inneren Reibung η erweitert und auf Körper von beliebigen Formen ausgedehnt. Für den Radius ρ der Teilchen wird wegen ihrer körnigen Oberfläche eine allgemeinere geometrische Größe γ eingeführt und experimentell bestimmt. Auf diesem Wege ergibt sich dann nahe Übereinstimmung mit dem EINSTEINschen Gesetze. Die *Avogadrosche Zahl* ergibt sich zu $N = 7{,}20 \cdot 10^{23}$.

Eingeschaltet ist ein Auszug aus einer Abhandlung von F. RICHARZ u. E. NEUMANN: „Über ein Maß des Verdachtes auf systematische Fehler", der rein mathematisch gehalten ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 682—739. 17/3. [Juli 1913.] Marburg. Phys. Inst. d. Univ.) MEYER.

Ivar Nordlund, *Eine neue Bestimmung der Avogadroschen Konstanten aus der Brownschen Bewegung kleiner, in Wasser suspendierter Quecksilberkügelchen.* Es werden bei konstanter Temp. die Eigenbewegungen submikroskopischer, durch elektrische Zerstäubung in W. hergestellter, vollkommen sphärischer Quecksilberkugeln mittels eines möglichst genauen, automatisch arbeitenden photographischen App. registriert. Die Partikeln wurden so groß gewählt, daß die Fallgeschwindigkeit zur Best. des Radius jeder einzelnen Partikel benutzt werden konnte. Der verlangsamende Einfluß der Wände der Objektkammer auf die BROWNsche Bewegung und die Fallbewegung wurde dadurch berücksichtigt, daß die Viscosität η des Dispersionsmittels mit dem Faktor $\frac{1}{k}$ multipliziert wurde:

$$k = 1 - \frac{9P(16A + 9P)}{16(A - 2P)(8A + 9P)} \ln \frac{16A - 7P}{25P},$$

wo P den Radius und A den Abstand zwischen den Wänden der Kammer bedeuten. Als Mittelwert für die AVOGADROsche Konstante wurde so nach der EINSTEINschen Formel: $\Delta_x^2 = \tau \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi P\eta}$ gefunden: $N = 5{,}91 \cdot 10^{23}$. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 40—62. 31/3. 1914. [15/12. 1913.] Upsala. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Carl L. Wagner, *Die zeitliche Hydrolyse als kolloidchemischer Vorgang.* Eine Zusammenfassung der früheren Unterss. (Monatshefte f. Chemie **34.** 931—48; C. **1913.** II. 1098) mit Betonung der kolloidchemischen Seite. (Kolloid-Zeitschrift **14.** 149—53. März. [15/1.] Physikal.-chem. Inst. d. Deutschen Univ. Prag.) MEYER.

Alfred Coehn und **Hermann Mozer**, *Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten.* Nach früheren Unterss. von COEHN ladet sich bei der Berührung von zwei Stoffen derjenige mit der höheren DE. positiv gegen den anderen auf (Ann. der Physik **30.** 777; C. **1910.** I. 498). Zur weiteren Prüfung dieses Gesetzes wird die Aufladung von *Gasen beim Durchperlen von Fll.* untersucht. Das in raschem Strome durch die Fl. perlende Gas wurde gegen ein mit dem Elektrometer verbundenes Platindrahtnetz geführt, und es wurde die Aufladungsgeschwindigkeit des Elektrometers gemessen. In Übereinstimmung mit dem obigen Gesetz wurde gefunden, daß sich die Gase *Sauerstoff*, *Wasserstoff* u. *Stickstoff* gegen reines W. negativ aufladen. Beim Durchperlen durch andere nichtleitende Fll. trat ebenfalls negative Aufladung auf, wenigstens wenn die Fll. sorgfältig gereinigt waren, und zwar nahm die Stärke der Aufladung regelmäßig mit der DE. der Fl. ab. Setzt man zu dem durchperlten W. einen Elektrolyten, so nimmt die Stärke der Aufladung mit wachsender Konz. ab, wird bei einer bestimmten Konz. Null und geht in konzentrierteren Lsgg. in eine positive Aufladung über. Diese Erscheinung ist in allen Elektrolyten qualitativ die gleiche, doch hängt die Konz., bei welcher die Änderung des Ladungssinnes eintritt, von der Natur des Elektrolyten ab. Diese Konzentration ist bei SS. am kleinsten, etwa $2 \cdot 10^{-4}$ n., bei Salzen merklich größer, der Größenordnung nach etwa 0,01-n. und bei Alkalien noch etwas größer, und zwar gilt dies sowohl für Wasserstoff wie für Sauerstoff. Daraus geht hervor, daß die Erscheinung nichts mit dem elektrolytischen Lösungsdruck der Gase zu tun hat, und daß „Guerickismus" und „Galvanismus" ganz getrennt behandelt werden müssen.

Durch weitere Verss. wurde festgestellt, daß bei negativer Aufladung des Gases beim Durchperlen durch reine Fll. nur negative Ionen im Gase entstehen. Der Zusatz von Elektrolyten zur Fl. bewirkt das Hinzutreten von positiven Ionen; im Neutralitätspunkt sind gleichviele negative und positive Ionen vorhanden. (Ann. der Physik [4] **43.** 1048—78. 2/4. [3/1.] Göttingen. Photochem. Abt. des Phys.-Chem. Inst.) SACKUR.

L. Bloch, *Die Kennzeichnung der Farbe des Lichtes.* Die bisher gebräuchlichen Verff. zur Best. der Farbe künstlicher Lichtquellen werden besprochen und im Anschluß hieran ein einfaches Verf. zur zahlenmäßigen und graphischen Darst. näher beschrieben. Hierbei wird für jede Lichtquelle das Verhältnis des roten Lichtes zum grünen Licht und des blauen Lichtes zum grünen Licht durch drei Messungen mit dem Photometer ermittelt, und die so erhaltenen Verhältniszahlen werden zur Kennzeichnung der Lichtfarbe benutzt, wobei das Tageslicht bei bedecktem Himmel als Einheit angenommen wird. Alle gebräuchlichen *Lichtquellen* wurden in dieser Weise gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in Taballen u. graphisch wiedergegeben. Das benutzte Verf. läßt sich auch für die zahlenmäßige Darst. der Farben beliebiger Stoffe anwenden. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57.** 241—48. 14/3. 1914. [8/11.* 1913.] Berlin.) BLOCH.

H. Seemann, *Ungleichmäßigkeiten der photographischen Entwicklung.* Der Entwicklungsvorgang einer photographischen Platte in stagnierendem Entwickler wird stark beeinflußt von lokalen Konzentrationsströmungen der aus der lichtempfindlichen Schicht austretenden Reduktionsprodd., die zu Streifenbildung Veranlassung

geben. Die Entw. ohne künstliche Bewegung des Entwicklers ist infolge der genannten Strömungen nicht nur zur genaueren quantitativen Schwärzung völlig unbrauchbar, selbst bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, sondern auch für diagnostische Zwecke. Große Platten oder vertikal hängende Filmstreifen begünstigen die Streifenbildung beträchtlich mehr als kleine. Vorsprünge an den Plattenrahmen, die über die Ebene der Schicht hinausragen, verursachen durch Hemmung der lokalen Strömungen Streifen und Flecke. Auch die gewöhnliche Schalenentw. mit n. Entwickler dürfte zu Zwecken der Photometrierung kleiner Belichtungsdifferenzen nicht in allen Fällen genügend zuverlässig sein, selbst bei starker Bewegung der Schale. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 333—47. April.) BYK.

G. Tammann, *Zur Unterscheidung von Racemie und Pseudoracemie.* Aus der Analyse der Schmelzwärmen (TAMMANN, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1913**. 335; Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 273; C. **1913**. II. 2084) läßt sich die Gleichung: $r_p \cdot M/T_s \pm \Delta\alpha \cdot W/T_s = 10$ bis 16 cal. ableiten ($r_p \cdot M$ molekulare Schmelzwärme, T_s Schmelztemp., $\Delta\alpha$ Änderung der Molekularkonzentration in Bruchteilen des Grammols, W Wärme, die beim Umsatz eines Grammols frei oder gebunden wird). Bei n. Fll., deren Mol.-Gew. sich bei der Krystallisation nicht ändert, ist $\Delta\alpha = 0$. In diesem Falle, sowie für assoziierte Fll., bei denen $W = 0$ ist, läßt sich das *Molekulargewicht der Krystallmoleküle* angenähert nach der Formel: $M = 13{,}0 \cdot T_s/r_p$ berechnen. Unter gewissen Bedingungen sind Molekulargewichtsbestst. der i-Krystalle ausführbar und auf diese Weise Unterscheidungen von Racemie u. Pseudoracemie möglich, während die ROOZEBOOMsche Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. **28**. 494; C. **99**. I. 869) versagt. In gleicher Weise läßt sich auch die Frage, ob die dem Maximum oder Minimum der Schmelzkurve einer Mischkrystallreihe entsprechende Krystallart ein Mischkrystall oder eine Verb. ist, entscheiden.

Sind die fl. d- und l-Körper n. (d. h. die molekularen Entropieänderungen müssen zwischen 10 und 15 cal. liegen), so würden für die auf je 1 g bezogenen Entropieänderungen r_p/T folgende Beziehungen gelten: 1. Wenn beim Schmelzen der i-Krystalle $\Delta\alpha = 0$ oder $W = 0$ ist, so würde die Entropieänderung für den i-Körper nahezu die Hälfte der für den d- oder l-Körper sein. Hat die Mischungswärme der d- u. l-Schmelzen einen merklichen Wert, so ist $\Delta\alpha = 0$, im anderen Falle $W = 0$. — 2. Bei Pseudoracemie und vollständiger Dissoziation der i-Moleküle im festen und im fl. Zustande ist $\Delta\alpha = 0$, u. die Entropieänderung der inaktiven Mischung nahe gleich der der d-, bezw. l-Körper. Besteht Isomorphie, so werden sich die Werte noch mehr nähern und schließlich ganz zusammenfallen, wenn auch die inneren Arbeiten beim Schmelzen gleich sind. — 3. Schmelzen die i-Krystalle unter Dissoziation der i-Moleküle, so kann bei der Dissoziation Wärme frei oder gebunden werden. In ersterem Falle ist die Entropieänderung der d- oder l-Körper größer als die doppelte Entropieänderung des i-Körpers, im letzteren Falle kleiner. Im ersten Falle braucht man das Vorzeichen der Dissoziations-, bezw. der annähernd gleichen Mischungswärme nicht zu kennen, um auf Racemie zu schließen. Im anderen Falle können die Werte für den i-Körper sich dem für die aktiven nähern; Racemisation liegt dann vor, wenn bei der Mischung der Komponenten Wärmeentw. auftritt. — 4. Wenn bei Pseudoracemie eine erhebliche Menge von i-Molekülen in der Schmelze existieren sollte, u. ihre Menge in den Krystallen gering ist, so würde für Wärmeentw. bei der Dissoziation der i-Moleküle die Entropieänderung des i-Körpers kleiner, für Wärmebindung größer als die des d- oder l-Körpers sein. Im ersteren Falle müßte die Mischungswärme der d- und l-Schmelzen merklich negative (von dem entsprechenden unter 3. angeführten Fall nicht zu unterscheiden) und im zweiten merklich positive Werte haben.

Vf. bestimmte die *Schmelzwärmen von d-, l- und i-Carvoxim, d-Weinsäuredimethylester, i-Traubensäuredimethylester* für je 1 g nach der von HÜTTNER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **43.** 215; C. **1905.** I. 581) angegebenen Methode. Da die r_p/T_s-Werte von d-, l- und i-Carvoxim sich praktisch als gleich ergaben, folgert Vf., daß i-Carvoxim ein Mischkrystall, isomorph mit d-, bezw. l-Carvoxim, ist, sowie daß die inneren Arbeiten beim Schmelzen annähernd gleich sind. Die r_p/T_s-Werte von Traubensäuredimethylester sind größer als von d-Weinsäuredimethylester. Die Mischungswärme der fl. d- und l-Weinsäuredimethylester ist jedoch nicht bekannt; falls sie oberhalb 90° positiv sein würde, müßten die i-Krystalle racemisch sein.

Bei der B. racemischer Verbb. aus 2 Molekülen würde die auf dasselbe Volumen bezogene D. der Raumgitterbesetzung auf den halben Wert sinken; es müßte eine Entscheidung mittels Röntgenstrahlen möglich sein, ein Weg, der besonders in Fällen, wo sich die racemische Verb. erst durch Umwandlung aus dem pseudoracemischen Krystall (wahrscheinlich bei Campheroxim) bildet, einzuschlagen wäre. Auch die früher vom Vf. gezogenen Schlüsse über den molekularen Aufbau der Krystallarten einer und verschiedener thermodynamischer Gruppen könnten durch Unterss. mittels Röntgenstrahlen nachgeprüft werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1913.** 593—602. 10/1. 1914. [1/11.* 1913.]; Ztschr. f. physik. Ch. **87.** 357—65. 21/4. [26/2.] 1914.) GROSCHUFF.

J. Stark, G. Wendt und **H. Kirschbaum**, *Betrachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt. II. Längseffekt, III. Abhängigkeit von der Feldstärke, IV. Linienarten, Verbreiterungen.* Ausführliche Wiedergabe der bereits S. 214 und 1054 referierten Ergebnisse. Die Verss. erstrecken sich auf die Spektra von Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Natrium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Thallium u. Quecksilber. (Ann. der Physik [4] **43.** 965—1047. 2/4. [16/2.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

R. W. Wood, *Trennung nahe benachbarter Spektrallinien für den Zweck monochromatischer Beleuchtung.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **26.** 176; C. **1913.** II. 928.) Bei optischen Unterss. (z. B. bei Verss. über die monochromatische Erregung von Resonanzspektren) ist es oft nötig, zwei oder mehr nahe beieinander liegende Spektrallinien zu trennen, um nur das Licht der einen benutzen zu können. Vf. beschreibt eine Polarisationsmethode, die es ermöglicht, praktisch ohne Lichtverlust aus einer großen Lichtquelle (1 × 3 cm) eine oder mehrere derartige Linien auszuschalten. Zur Trennung der beiden Natriumlinien D_1 und D_2 wird beispielsweise eine ca. 30 mm dicke Quarzplatte von geeigneter Orientierung angewendet, durch welche die beiden Wellen rechtwinklig zueinander planpolarisiert austreten, so daß jede durch einen passend angeordneten Nicol ausgelöscht werden kann. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung werden im Original eingehend beschrieben. (Philos. Magazine [6] **27.** 524—30. März; Physikal. Ztschr. **15.** 313—17. 1/4. [23/2].) BUGGE.

R. W. Wood, *Notiz über die Erzeugung einer sehr intensiven Natriumflamme.* Ein kleines Stück eines Auerglühstrumpfes wird auf das Drahtnetz eines Mekerbrenners gelegt; auf dieser Unterlage werden zwei oder drei Stückchen geschmolzenes Natriumchlorid erhitzt. Die Intensität der so erhaltenen Na-Flamme ist ebenso groß wie die der Na-Flamme im Knallgasgebläse. (Philos. Magazine [6] **27.** 530—31. März.) BUGGE.

R. W. Wood und **W. P. Speas**, *Eine photometrische Untersuchung der Fluorescenz des Joddampfes* (vgl. S. 216). Vf. hat früher (vgl. Philos. Magazine [6] **21.**

309; C. **1911.** I. 1273) den Einfluß untersucht, den Luft oder andere Gase, wenn sie fluorescierendem Joddampf zugemischt werden, auf die Intensität der Fluorescenz ausüben. Es erschien von Interesse, festzustellen, in welcher Weise die *Fluorescenz* von *Joddampf* durch Zufügen von Joddampf selbst beeinflußt wird. Zu diesem Zweck wurde die Änderung der Intensität der Fluorescenz mit der Temp. (Kurve *A*, s. Fig. 38) und die Änderung der D. des Joddampfes mit der Temp.

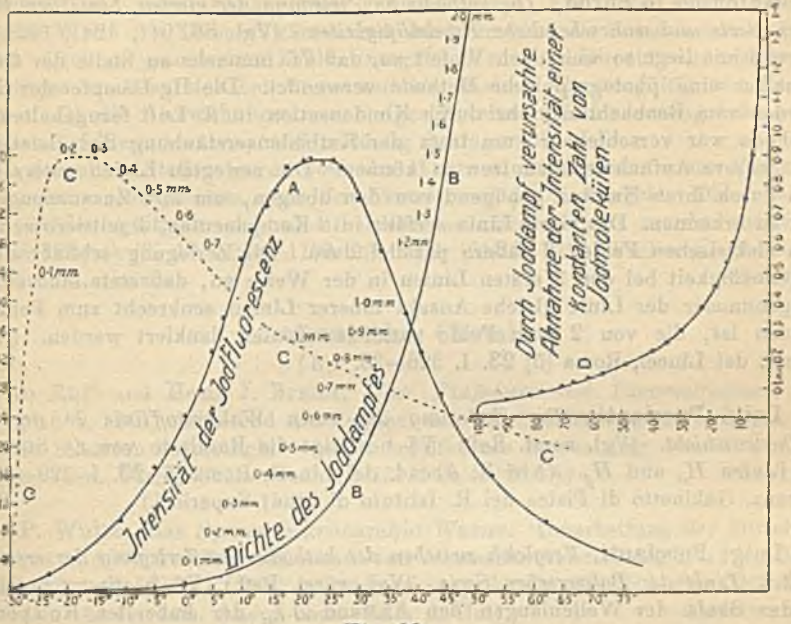


Fig. 38.

(Kurve *B*) untersucht. Kurve *C* wurde erhalten durch Eintragen der Intensitäten (Ordinaten) als Funktion der Drucke (Abszissen, längs der Kurve registriert). Der Einfluß des Joddampfes auf seine eigene Fluorescenz ist aus Kurve *D* zu ersehen, die durch geeignete Kombinierung der Werte aus Kurve *A* und *B* erhalten wird. Vergleicht man die Wrkg. des Joddampfes auf die Fluorescenz von Joddampf mit der anderer Gase und Dämpfe, indem man bei konstanter Temp. und konstanter D. des Joddampfes die Intensität der Fluorescenz mißt, wenn verschiedene Gase bei verschiedenen Drucken in das den Joddampf enthaltende Gefäß eingeführt werden, so findet man eine Herabsetzung der Intensität von 100 auf 19 durch Wasserstoff bei 24 mm, durch Luft bei 11 mm, durch CO_2 bei 7 mm, durch Ätherdampf bei 3 mm, durch Chlorjod bei 1,8 mm und durch Joddampf bei 0,4 mm Druck. Allgemein lassen sich aus den Verss. mit Joddampf bei verschiedenen Drucken folgende Schlüsse ziehen: Um sichtbare Fluorescenz zu erzeugen, muß eine genügende Anzahl von Jodmolekülen anwesend sein; sie darf aber nicht so groß sein, daß sich die Jodmoleküle gegenseitig stören. Der Druck, bei dem das Maximum der Fluorescenz eintritt, hängt von dem elektrischen Charakter des Moleküls ab. — Zur genauen Interpretierung der photometrisch gefundenen Resultate müssen Beststs. des Absorptionsvermögens des Joddampfes für das Fluorescenzlicht gemacht werden. Es zeigte sich, daß die Absorption für die Fluorescenz des

Dampfes bei 0° viel stärker ist als bei Zimmertemp. Die Wrkg. der Absorption besteht in der Verminderung der Intensität der Fluorescenz mit zunehmender Dampfdichte und wird durch den Umstand kompliziert, daß der grüne Teil des Spektrums stärker absorbiert wird als der rote. Dies bewirkt ebenso wie die gegenseitige Einwirkung der Moleküle aufeinander eine Änderung der Farbe der Fluorescenz. (Philos. Magazine [6] **27**. 531—38. März; Physikal. Ztschr. **15**. 317—21. 1/4. [23/2.].) BUGGE.

Antonino lo Surdo, *Die kathodische Zerlegung der vierten Linie der Balmerschen Serie und wahrscheinliche Regelmäßigkeiten.* (Vgl. SS. 941, 1241, 1328.) Die vierte Linie liegt so weit nach Violett zu, daß Vf. nunmehr an Stelle der früheren visuellen eine photographische Methode verwendet. Die Hg-Dämpfe der Pumpe wurden vom Beobachtungsrohr durch Kondensation in fl. Luft ferngehalten. Die Kathode war verschiebbar, um trotz der Kathodenzerstäubung das gleiche Rohr für mehrere Aufnahmen benutzen zu können. Die zerlegten Linien unterscheiden sich durch ihren Habitus genügend von den übrigen, um ihre Zusammengehörigkeit zu erkennen. Die vierte Linie zerfällt in 6 Komponenten, 4 mittlere senkrecht zum elektrischen Felde, 2 äußere parallel dazu. Die Zerlegung schließt sich der Regelmäßigkeit bei den 3 ersten Linien in der Weise an, daß stets eine der Ordnungsnummer der Linie gleiche Anzahl innerer Linien senkrecht zum Felde vorhanden ist, die von 2 zum Felde parallelen Linien flankiert werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 326—28. 1/3.) BYK.

Luigi Puccianti, *Die Zerlegung der roten Wasserstofflinie in der ersten Kathodenschicht.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt die Resultate von LO SURDO für die Linien H_α und H_β. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 329—30. 1/3. Florenz. Gabinetto di Fisica del R. Istituto di Studî Superiori.) BYK.

Luigi Puccianti, *Vergleich zwischen der kathodischen Zerlegung der ersten und zweiten Linie der Balmerschen Serie.* (Vgl. vorst. Reff.) Vf. bestimmt quantitativ in der Skala der Wellenlängen den Abstand $\Delta\lambda_\alpha$ der äußersten Komponenten der Linie H_α und denjenigen $\Delta\lambda_\beta$ für die Linie H_β. Er erhält die einfachen Beziehungen: $\frac{\Delta\lambda_\beta}{\Delta\lambda_\alpha} = \frac{3}{2}$, $\left(\frac{\Delta\lambda_\beta}{\lambda_\beta}\right) : \left(\frac{\Delta\lambda_\alpha}{\lambda_\alpha}\right) = 2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 331—33. 1/3. Florenz. Gabinetto di Fisica del R. Istituto di Studî Superiori.) BYK.

W. Herz, *Die Wärmeausdehnung von flüssigen Gemischen und Lösungen.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (S. 450) hat Vf. die MENDELEJEWsche Gleichung über die Wärmeausdehnung an einer Reihe nichtwss. fl. Gemische und Lsgg. geprüft und gefunden, daß für diese fl. Systeme die Gleichung in demselben Maße gilt wie für einfache Fll. Während die MENDELEJEWsche Gleichung für W. nicht brauchbar ist, gibt sie auch die Wärmeausdehnung mancher wss., besonders konzentrierteren Lsg. angenähert richtig wieder. Untersucht wurden die Verhältnisse bei Gemischen *Benzol-Toluol, Anilin-Toluol, Anilin-Nitrobenzol, Toluol-Nitrobenzol,* bei Lsgg. von *Diphenylamin in Anilin, Jod in Benzol, Benzoesäure in Benzol, Jod in Toluol u. wss. Lsgg. von NaCl, NaOH, H_2SO_4, Essigsäure, Rohrzucker.* (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 63—68. 31/3. [4/1.] Breslau. Pharmazeut. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

G. Gottstein, *Über die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen für Peltier- und Thomsonwärme und über die galvano- und thermomagnetischen Effekte bei variablen Leitern.* Thermokraft, Peltier- u. Thomsonwärme stehen bekanntlich in enger thermo-

dynamischer Beziehung zueinander. Vf. prüft diese an den sogenannten variablen Leitern, d. h. denjenigen Stoffen, deren elektrische Leitfähigkeit mit der Temp. stark variiert. Um den durch die Wärmeleitung bedingten Fehler auszuschalten, wurde bei der Messung der Peltierwärme folgendermaßen verfahren: Kurze Stäbe der zu untersuchenden Stoffe wurden an Kupfer gelötet und der einen Lötstelle soviel Wärme durch elektrische Heizung zugeführt, daß bei Stromdurchgang die Temp. beider Lötstellen die gleiche blieb. Auf diese Weise wurde die Peltierwärme von *Eisen*, *Silicium*, *Graphit* u. *Molybdänglanz* (gegen Cu) gemessen, ferner auch ihre Thermokraft und deren Abhängigkeit von der Temp. Aus dieser konnte dann in bekannter Weise die Thomsonwärme berechnet werden, die mit den von anderen Autoren direkten gemessenen Zahlen verglichen wurde. Die thermodynamischen Beziehungen erwiesen sich bei diesen variablen Leitern ebenso gültig wie bei den Metallen. Ob die Abweichungen von einigen % eine reale Bedeutung haben oder auf Versuchsfehlern beruhen, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

An denselben Stoffen wurde auch der HALL- u. der ETTINGHAUSEN-Effekt gemessen, ferner an *Silicium auch der Nernst- und der Leduceffekt.* Die zwischen diesen Größen gültigen elektronentheoretischen Beziehungen wurden bestätigt. (Ann. der Physik [4] **43.** 1079—1100. 2/4. 1914. [31/12. 1913.] Freiburg i. B. Math.-Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff und **Hans J. Braun**, *Über Flußsäure und Fluorsulfosäure.* Ergänzung zu S. 1243, enthaltend die Angabe, daß die Feststellung der von den Vff. benutzten relativen Beständigkeit der Fluorsulfosäure in wss. Lsg. von W. TRAUBE herrührt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1323. 25/4. [26/3.].) BLOCH.

J. P. Wuite, *Das System Natriumsulfat-Wasser.* Umarbeitung der Mitteilung von SMITS und WUITE (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18.** 225; C. **1910.** I. 1403). (Ztschr. f. physik. Ch. **86.** 349—82. 20/1. 1914. [31/8. 1913.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Rengade und **N. Costeanu**, *Über die Bildungswärme und einige andere Eigenschaften der Alkalisulfide.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 791; C. **1913.** I. 2093.) Das wasserfreie *Rubidiumsulfid* bildet gut ausgebildete, reguläre Krystalle, das im Metall schon merklich weniger l. *Kaliumsulfid* kleinere Krystalle von gleicher Form; das löslichste Sulfid, *Caesiumsulfid*, Cs_2S, farblose Nadeln. Es herrscht also kein Isomorphismus, wie bei den entsprechenden wasserfreien Oxyden. — *Dichten*, bestimmt unter Xylol mit Methylenjodid: Na_2S 1,856; K_2S 1,805; Rb_2S 2,912. — *Lösungswärmen:* $Na_2S_{fest} + H_2O = Na_2S_{gel.} + 15,5$ Cal.; $K_2S_{fest} + H_2O = K_2S_{gel.} + 22,7$ Cal.; $Rb_2S_{fest} + H_2O = Rb_2S_{gel.} + 24,6$ Cal. Die Zahlen steigen, wie bei den Oxyden, mit dem Atomgewicht. — Hydratationswärmen der Alkalimetalle (vgl. RENGADE, Ann. Chim. et Phys. [8] **14.** 552; C. **1908.** II. 846). — *Bildungswärmen:* $Na_{2fest} + S_{fest} = Na_2S_{fest} + 89,7$ Cal.; $K_{2fest} + S_{fest} + K_2S_{fest} + 87,1$ Cal.; $Rb_{2fest} + S_{fest} = Rb_2S_{fest} + 87,1$ Cal. Sie nehmen, wie erwartet, mit steigendem At.-Gew. ab; die Identität der Zahlen bei K_2S und Rb_2S ist zufällig; die Zahlen liegen wahrscheinlich nahe beieinander; auch die Bildungswärme des Cs_2S dürfte nahe dabei liegen. — *Neutralisationswärme des Rubidiumhydroxyds durch H_2S:* 8,0 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 946—48. [30/3.*].) BLOCH.

Heinrich Hampe, *Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Strontiums nach den internationalen Normalen.* Vf. benutzt die gemessenen Linien, um die

von früher bekannten Gesetzmäßigkeiten des Sr auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Eine der drei Tripletserien zeigt nicht die theoretische Schwingungsdifferenz. Neu beobachtet wurden in Funken die Linien 7070,099; 6446,667; 6370,0; 6363,95. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 348—368. April. Bern. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Louis Benoist und **Hippolyte Copaux**, *Anwendung der Gesetze für die Durchlässigkeit der Materie gegenüber X-Strahlen auf die Festlegung einiger zweifelhafter Atomgewichte: Fall des Berylliums.* (Vgl. S. 1480.) Die „Isotransparenzkurve" läßt für das Durchlässigkeitsäquivalent der Beryllerde (Be zweiwertig, At.-Gew. 9,1) den Wert 55,1 dg voraussehen, während der Wert 49,8 dg bei Zugrundelegung des At.-Gew. 13,7 für Be zu erwarten ist. Mit einem Stück sehr reiner Beryllerde wurde experimentell für Strahlen von 7—7,5° B. der Wert 55,5 dg als Äquivalent gefunden; das tatsächliche At.-Gew. des Be ist also, wie bisher angenommen, 9,1. Hierfür spricht auch der Radiochroismus des Berylls; bei Strahlen von 5—3,6° B. blieben die Äquivalente von BeO u. LiOH gleich, während die vorher äquivalenten Mengen von C und H_2O durchlässiger wurden. Das Beryllium steht also hinsichtlich des Radiochroismus dem Li näher als dem C und O, entsprechend seinem At.-Gew. 9,1. Die auf die Gesetze der Durchlässigkeit der Elemente gegenüber X-Strahlen gegründete Methode führt demnach beim Be ebenso wie bei dem früher untersuchten Th und Ce zu den mit der Stellung dieser Elemente im periodischen System verträglichen Werten; sie verspricht also bei neuen Elementen mit unsicheren At.-Geww. eine einwandfreie Entscheidung zwischen den in Betracht kommenden Werten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 859—60. [23/3.*].) BUGGE.

Léon und **Eugène Bloch**, *Über die Funkenspektren des Nickels und Kobalts im äußersten Ultraviolett.* Vff. photographierten die Linien der *Spektren* des Funkens zwischen Elektroden aus *Nickel* und aus *Kobalt* für das äußerste Ultraviolett zwischen λ 2100 u. 1850. Die Aufnahmen erfordern bei Anwendung eines Spektrographen mit Quarzlinsen u. -prismen lange Expositionen; die angewandten Platten wurden nach dem Verf. von SCHUMANN hergestellt. Als Vergleichslinien dienten die des Aluminiums und Kupfers. Die Messungen führten zur Registrierung von 57 Linien für das Nickel und 56 Linien für das Kobalt (Wellenlängen siehe Original), von denen mehrere Dupletts und Tripletts bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 784—87. [16/3.*].) BUGGE.

J. de Kowalski, *Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers, des Cadmiums und des Zinks.* (Vgl. S. 1246.) Die vom Vf. beschriebene Methode gestattet, alle bekannten Spektren des *Quecksilbers*, *Cadmiums* und *Zinks* zu beobachten, sowie ein neues Spektrum des Hg zu erhalten, das alle bisher bekannten an Linienreichtum übertrifft. Die Methode besteht im Prinzip darin, im Dampf der betreffenden Metalle eine leuchtende elektrodenlose Entladung zu erzeugen, indem man eine Quarzkugel, die den Dampf enthält, mit Kupferdrähten umgibt, in denen man einen Strom von hoher Frequenz hervorruft. Durch Änderung der Temp., bezw. der D. des Metalldampfes erhält man, ohne die Bedingungen der elektrischen Entladung zu modifizieren, die verschiedenen Spektren. Das neue linienreiche Spektrum des Hg, das sehr intensive Linien, die nicht auf irgendwelche Verunreinigungen zurückzuführen sind, enthält, tritt bei Drucken unterhalb 0,2 mm auf. Die von LANDAU und PIWNIKIEWICZ (Physikal. Ztschr. **14**. 409; C. **1913**. II. 24) beobachtete *Luminescenz* des Hg-Dampfes unter dem Einfluß von *X-Strahlen* konnte auch beim Cd- und Zn-Dampf festgestellt werden; beim ersteren ist sie tiefblau, beim letzteren bläulich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 788—89. [16/3.*].) BUGGE.

V. Auger, *Über die basischen Carbonate des Kupfers.* Das amorphe, basische Carbonat, $8CuO \cdot 5CO_2 \cdot 7H_2O$, verwandelt sich, selbst in Ggw. von CO_2, unter einem Druck von 40 Atm. in Malachithydrat unter Verlust von CO_2. Hält man diese Körper jedoch unter einem Druck von über 3—4 Atm., so erfolgt die Umwandlung in Azurit, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, je nach dem Druck, im Laufe von einigen Tagen oder Monaten. Setzt man dem System eine gewisse Menge von Azurit, welche hier als Reaktionserreger wirkt, zu, so geht die Umwandlung in Azurit in einigen Stunden vor sich. Man kann Azurit rasch und in großen Mengen erhalten, wenn man einer Lsg. von $Na_2CO_3 + NaHCO_3$, welche Azurit suspendiert enthält, ein l. Kupfersalz in kleinen Portionen zusetzt; man wartet mit einem neuen Zusatz so lange, bis sich das in Suspension befindliche basische Carbonat völlig in Azurit verwandelt hat, und sorgt dafür, daß die Fl. stets deutlich alkal. ist.

Das Doppelsalz $CuNa_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$ liefert in Ggw. von etwas W. bei der Einw. von CO_2 unter einem Druck von 40 Atm. in einigen Tagen ein Gemisch von Azurit und $NaHCO_3$, ohne daß es nötig ist, die Rk. durch etwas Azurit einzuleiten. Das wasserfreie Doppelsalz $CuNa_2(CO_3)_2$ läßt sich nicht in Azurit umwandeln; unterwirft man es in der Kälte der Einw. von W. und CO_2, so zers. es sich in wasserhaltigen Malachit. — Die Rk. Malachit $+ CO_2 \rightleftharpoons$ Azurit $+ H_2O$ ist umkehrbar, indessen verläuft die B. von Malachit aus Azurit sehr langsam. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 944—46. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

Oskar Olsson, *Über einen neuen Typus von komplexen Wolfram- und Molybdäncyaniden.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch *Einw. von Cyankalium auf* eine Lsg. von *Kaliumwolframichlorid*, $K_3W_2Cl_9$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 566; C. **1913**. I. 1095), erhält man ein *komplexes Wolframcyanid* von der Zus. $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$. Durch Überführung dieser Verb. in das entsprechende Silbersalz und dessen Umsetzung mit verschiedenen Chloriden, sowie durch direkte Umsetzung des K-Salzes mit Metallsalzen wurde eine ganze Reihe von komplexen Wolframcyaniden dargestellt, welche alle nach dem allgemeinen Typus $Me_4W(CN)_8 \cdot xH_2O$ zusammengesetzt sind. Die Alkaliverbb. (K, Na, NH_4, Rb und Cs), sowie die Verbb. der Erdalkalien (Ca, Sr und Ba) sind ll. in W., etwas schwerer l. ist das Thalliumsalz und noch mehr das Cadmiumsalz, während die krystallinischen Mangan- und Zinkverbb. in W. unl. sind. Auch die entsprechende *Säure*, $H_4W(CN)_8 \cdot 6H_2O$, wurde durch Zers. des amorphen, hellgelben Silbersalzes mit HCl unter kräftigem Kühlen als gelbe, in W. und A. ll. Nadeln erhalten. Die konz. wes. Lsgg. dieser Verbb. sind rot, die mehr verd. gelb; sie reagieren gegen Lackmus neutral und enthalten das sehr stark komplexe Anion $W(CN)_8''''$. Ihrer Zus. nach sollten diese Verbb. Derivate des vierwertigen Wolframs sein. Bei der üblichen Best. der Oxydationsstufe durch Titrieren mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. verläuft die Titration zwar sehr glatt und der Endpunkt ist völlig scharf, aber es ergeben sich Werte der aufgenommenen Sauerstoffmenge, welche exakt auf fünfwertiges Wolfram stimmen, d. h. zwei Atome Wolfram nehmen ein Atom Sauerstoff auf. Da das Vorhandensein fünfwertigen Wolframs sich mit der analytisch sichergestellten Formel $Me_4W(CN)_8$ nicht in Einklang bringen ließ, wurde versucht, die *Oxydationsstufe des Wolframs* durch 10—12-stdg. Erhitzen auf 140—160° im Einschlußrohr mit ammoniakalischer Silbernitratlsg. und Best. der ausgeschiedenen Silbermengen *festzustellen.* Obwohl diese Verss. keine gute Übereinstimmung zeigten, sind sie doch entscheidend dafür, daß diese komplexen Wolframcyanide als Derivate des vierwertigen Wolframs aufzufassen sind. Die Ursache, daß bei der Titration mit $KMnO_4$ nur die Hälfte der Sauerstoffmenge aufgefunden wurde, welche gefunden worden sein müßte, wenn Wolfram von Permanganat in Wolframsäure übergeführt würde, liegt wahrscheinlich darin, daß Wolfram nicht zu Wolfram-

säure, sondern zu einer stark komplexen Verb. des fünfwertigen Wolframs oxydiert wird, welche von $KMnO_4$ nicht weiter angegriffen wird. Die Annahme von ROSENHEIM und DEHN (vgl. S. 952), daß es sich bei den von ihnen erhaltenen Verbb., welche mit den hier beschriebenen völlig übereinzustimmen scheinen, um Derivate des fünfwertigen Wolframs und um eine *Ausnahme von der Valenzregel* handelt, trifft wohl nicht zu.

Durch Versetzen der mit $KMnO_4$ oxydierten Cyanidlsg. mit überschüssigem Silbernitrat und Zers. des hierbei gebildeten roten, schweren Nd. mit KCl, alles unter Tageslichtausschluß, gelang es, aus der Lsg. ein komplexes Cyanid des fünfwertigen Wolframs zu isolieren: $K_3W(CN)_8 \cdot 2^1/_2 H_2O$; hellgelbe Krystalle; ll. in W. mit gelber Farbe in konz. Lsg.; gehen in feuchter Luft am Sonnenlicht in eine blauviolette Verb. über, deren Lsg. in W. rotviolett ist und bald wieder farblos wird; ist gegen verd. SS. ziemlich beständig, wird von konz. HNO_3 in der Hitze unter Abscheidung von Wolframsäure zerteilt; liefert mit Cuprisalzen einen grünen, mit Silbersalzen einen roten Nd.; gibt leicht Additionsverbindungen, z. B. $K_3W(CN)_8 \cdot KCl \cdot 5H_2O$; dünne, rote Prismen; gibt leicht das Krystallwasser ab und wird dann hellgelb; bildet sich aus KCl und fünfwertigem Wolframcyanid; daher muß bei der Darst. der Verb. $K_3W(CN)_8 \cdot 2^1/_2 H_2O$ stets ein Überschuß des Silbersalzes angewendet werden. Mit Chloriden anderer Metalle liefert das Silbersalz folgende Verbb.: $Na_3W(CN)_8 \cdot 4H_2O$, $Rb_3W(CN)_8 \cdot 2H_2O$, $Cs_3W(CN)_8 \cdot 2H_2O$, $Ba_3[W(CN)_8]_2 \cdot 10H_2O$ und $Sr_3[W(CN)_8]_2 \cdot 11H_2O$, mit HCl die freie *Säure*, $H_3W(CN)_8 \cdot 6H_2O$; orangegelbe Krystalle; zerfließt in feuchter Luft am Tageslicht zu einer blauvioletten Fl.; gibt über H_2SO_4 W. ab und färbt sich rotbraun; bildet mit HCl eine Additionsverb., rote Nadeln, welche auch bei der Darst. auftreten.

In analoger Weise wie bei den vorstehend erwähnten Wolframverbb. vom Typus $Me_4W(CN)_8 \cdot xH_2O$ wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anomalie bei der *Wertigkeitsbest. des Molybdäns mit Permanganat* in den *komplexen Cyaniden vom Typus* $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ (vgl. CHILESOTTI, Gazz. chim. ital. **34**. II. 497; C. **1905**. I. 597; ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 95; C. **1910**. I. 1873) auf die B. fünfwertiger komplexer Molybdäncyanide zurückzuführen ist, und daß somit die Verbb. $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ im Einklang mit den Forderungen der Valenztheorie als Derivate des vierwertigen Molybdäns aufzufassen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 917—23. 28/3. [20/2.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.) BLOCH.

J. D. Riedel, A.-G., *Über die Darstellung von Lösungen kolloidaler Vanadinsäure aus Orthovanadinsäureestern.* (Vgl. W. PRANDTL u. L. HESS, Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 103; C. **1913**. II. 1029.) Zur Darst. von Lsgg. von kolloidaler Vanadinsäure, die nicht nur frei von fremden Elektrolyten sind, sondern auch keine erheblicheren Mengen von Alkoholen und Alkoholderivaten enthalten, eignet sich am besten der *Orthovanadinsäureisoamylester*, $(C_5H_{11})_3VO_4$, Kp.$_{19}$ 161°. 50 g dieses Esters werden allmählich in 1 l sd. W. eingetragen und so lange gekocht, bis alles mit dunkelroter Farbe in Lsg. gegangen ist; hierauf wird abgekühlt, das entstandene Amylenhydrat durch Ä. ausgeschüttelt und letzterer durch Hindurchleiten eines Luftstromes durch die sd. Lsg. entfernt. In dieser dunkelroten Lsg. sind ca. 7,99% der Vanadinsäure in nichtkolloidaler Form gel., die indessen nur in geringem Grade dissoziiert sind. (RIEDELS Berichte **1914**. 13—14. Berlin-Britz.) DÜSTERBEHN.

G. A. Barbieri, *Systematisch-chemische Untersuchungen: Ruthenium, Rhodium, Palladium.* Zwischen Verbb. von Elementen der gleichen Wertigkeitsstufe bestehen, auch wenn sie nicht der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems angehören, ähnliche Beziehungen wie zwischen den homologen Elementen einer derartigen Vertikalreihe. Vf. deutet das so, als seien die verschiedenen Wertigkeitsstufen

verschiedene Elemente, die weitere Horizontalreihen des Systems als die bisher angenommenen wenigstens zum Teil ausfüllen. Zur Herausarbeitung der Analogien von niedrigen Wertigkeitsstufen der *Platinmetalle* mit maximal zwei- oder dreiwertigen Elementen untersucht Vf. einige bisher unbekannte Verbb. von Ru, Rh, Pd. *Ru-Acetylacetonat*, $[Ru(C_5N_7O_2)_3]$, wird durch Behandlung von $RuCl_3$ mit $KHCO_3$ und Acetylaceton in der Wärme erhalten. Aus Chlf. krystallisiert der Körper in rubinroten mikroskopischen Prismen; unl. in W., in fast allen organischen Lösungsmitteln mit intensiv roter Farbe l.; wird von starken SS. leicht zersetzt; sublimiert zu einem Dampf, der unter leichter Explosion und B. eines schwarzen Pulvers an der Luft explodiert. Die Substanz ist in Bromoform monomolekular wie das Acetylacetonat des dreiwertigen Al im Gegensatz zu den entsprechenden Verbb. der dreiwertigen seltenen Erden. Das Acetylacetonat des Ru ist mit dem des Al isomorph u. bildet mit ihm Mischkrystalle. *Ammoniumrhodiomolybdat*, $[3(NH_4)_2O \cdot Rh_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O]$. Darst. durch Erwärmen der w. Lsgg. von Ammoniumheptamolybdat und Natriumrhodiumchlorid, wobei das in k. W. schwer, in warmem leichter l. Ammoniumsalz bernsteingelb auskrystallisiert. In der Zus. entspricht es vollständig den entsprechenden Verbb. von Al, Fe^{III}, Cr^{III}, die STRUVE (Journ. f. prakt. Chem. **61**. 437 [1854]) beschrieben hat. Mit der nach FRIEDHEIM u. KELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4301; C. **1907**. I. 398) hergestellten analogen Kobaltiverb. erweist sich die Rhodiumverb. als isomorph. *Kaliumrhodiomolybdat*, $[3K_2O - Rh_2O_3 - 12MoO_3 - 20H_2O]$. Darst. durch Umsetzung des NH_4-Salzes mit konzentriertem KCl. *Palladiumacetylacetonat*, $[Pd(C_5H_7O_2)_2]$. Darst. wie bei der entsprechenden Ru-Verb. Monomolekular in Bromoform. Der Isomorphismus mit dem entsprechenden Cuprisalz wird nach RETGERS durch B. von Mischkrystallen bewiesen. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 334—40. 1/3. Ferrara. Univ.-Lab. f. allg. Chemie.) BYK.

Organische Chemie.

H. Freundlich und **W. Neumann**, *Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. III. Die Umwandlung von β-Bromäthylamin in Dimethyleniminbromhydrat.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. **79**. 681; C. **1912**. II. 234) wurde nachgewiesen, daß β-Bromäthylamin in alkal. Lsg. quantitativ unter Abspaltung des Broms als Br′-Ion in Dimethyleniminbromhydrat übergeht. Auch diese Umwandlung ist eine Rk. erster Ordnung u. zeigt ebenfalls eine große Temperaturabhängigkeit, welche sich durch die ARRHENIUSsche Formel: $\ln k_R = -\frac{A}{T} + B$ ausdrücken läßt. Der Temperaturkoeffizient pro 10° beträgt zwischen 0 u. 10° 4,9. In HBr-haltiger Lsg. geht schon bei gewöhnlicher Temp. die Gegenrk. Dimethyleniminbromhydrat = β-Bromäthylamin vor sich, u. zwar verschwindet das Br′-Ion quantitativ unter B. des β-Bromäthylamins. Diese Rk. ist zweiter Ordnung. Der Zahlenwert der Umwandlungskonstanten ließ sich jedoch nur angenähert feststellen wegen einer störenden Nebenreaktion, bei der es sich wohl um die Entstehung eines polymeren Piperazins handelt. Aus dem gleichen Grunde konnte auch der Temperaturkoeffizient nicht genau gemessen werden. Jedenfalls war er aber kleiner als bei der ersten Rk.

In neutraler Lsg. wurde von beiden Seiten her ein Gleichgewicht erreicht; doch stimmte die hier erhaltene Konstante aus bisher noch unbekannten Gründen nicht mit dem Verhältnis der Einzelkonstanten überein. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 69—86. 31/3. [4/1.] Braunschweig. Physikal.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

G. G. Henderson, J. A. R. Henderson und **I. M. Heilbron**, *Über die selektive Absorption von Ketonen.* Vff. ermittelten für folgende Substanzen die *Absorptionsspektren* im *Ultraviolett: Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Dipropylketon, Diisopropylketon, Methylhexylketon, Methylnonylketon, Pinakolin, Pentamethylaceton, Hexamethylaceton, Diacetyl, Cyclohexanon, o-, p- und m-Methylcyclohexanon, Menthon, Fenchon, Carvon, Methylheptenon.* Die Ergebnisse der Unters. werden im Original in Form der Absorptionskurven wiedergegeben. Im wesentlichen ist über diese Resultate, insbesondere über die theoretischen Vorstellungen, die hinsichtlich der Ursache der selektiven Absorption abgeleitet werden, schon S. 869 referiert worden. Einige Einzelheiten seien nachgetragen: Schwingungen ähnlicher Art, wie sie Vff. für das Molekül des Acetons (vgl. S. 869) angenommen haben, müssen auch in den Molekülen der Acetonhomologen auftreten, da die charakteristischen Absorptionskurven dieser Substanzen mit der des Acetons im wesentlichen übereinstimmen. Das Fehlen von selektiver Absorption bei den *Alkoholen* steht mit den Anschauungen der Vff. in Übereinstimmung; das O-Atom der Alkohole ist durch zwei einfache Vollvalenzen abgesättigt, und die Möglichkeit zu intramolekularen Schwingungen, wie sie bei den Ketonen auftreten können, nicht gegeben. Die Tatsache, daß die Absorptionskurven der Fettsäuren ganz verschieden von denen des Acetons sind, läßt sich durch die Annahme deuten, daß in den Carboxylsäuren überhaupt keine normale Carbonylgruppe vorhanden ist, u. das H-Atom mit jedem der beiden O-Atome durch untereinander gleichwertige Partialvalenzen nach Art des Schemas: $R\cdot C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}H$ verbunden ist. In ähnlicher Weise läßt sich die Konstitution der Salze und Ester durch die Formel: $R\cdot C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Me(R')$ wiedergeben. Man kommt ferner mit Hilfe dieser Vorstellung auch zu einer Erklärung der Tatsache, daß der *Acetessigsäureester* keine selektive Absorption erkennen läßt. Die Absorptionskurven des Fenchons, Camphers, Menthons und anderer gesättigter cyclischer Ketone sind praktisch identisch mit denen des Acetons; die Anordnung der C-Atome zu derartigen Ringen bleibt also ohne Einfluß auf die spezifische Absorption. Eine Zusammenstellung der Absorptionskurven des Diacetyls, *Brenztraubensäureäthylesters* und Acetons zeigt bei allen drei Verbb. Absorptionsbänder ähnlicher Art; bei den zwei ersten Substanzen erscheinen die Bänder jedoch nach Rot hin verschoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 876—87. 28/3. [20/2.] Glasgow. Royal Techn. Coll. Chemistry Department.) BUGGE.

Robert Wright, *Die Beziehung zwischen den Absorptionsspektren von Säuren und ihren Salzen.* Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London. **103**. 528; C. **1913**. II. 14.) Die Salze der *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure* und *Buttersäure* u. solcher Metalle, welche im untersuchten Spektralintervall selbst keine Absorption zeigen, sind stets durchlässiger als die freien SS., was durch die Erhöhung der Ionisation bei der Neutralisation erklärt werden kann. Eine Bestätigung hierfür findet man in dem Verhalten der starken *Bromsäure* und *Jodsäure*, die die gleiche Absorption wie ihre Salze haben. Andere starke anorganische SS. konnten nicht untersucht werden, weil sie zu diaktin sind, doch sind entsprechende Beobachtungen im Teil I an der Pikrinsäure, Chloressigsäure u. Benzolsulfosäure gemacht worden. Bei der *Oxalsäure* führt erst die zweite, bei der *Malonsäure* jede, bei der *Bernsteinsäure* keine Neutralisation zu einer Erhöhung der Durchlässigkeit; *salpetrige* u. *schweflige Säure* verhalten sich wie die ziemlich starken organischen SS., doch ist bei der letzteren eine Änderung der Konstitution bei der Neutralisation nicht ausgeschlossen. Innerhalb der Reihen verwandter SS. mittlerer Stärke sind also die Salze durchlässiger als die SS., u. zwar um so mehr, je stärker die

SS. sind. Die Neutralisation sehr schwacher SS. erhöht die Absorption, wie beim *Phenol*, *o*- und *p-Kresol*, *Thymol*, *Guajacol*, bei den Oxygruppen von *o*- u. *p-Oxybenzoesäure*; bei der *arsenigen S.* und beim *Schwefelwasserstoff* bewirkt der Ersatz des letzten H keine Änderung mehr, da hier die neutralen Salze in W. nicht existieren. *o*- u. *p-Nitrophenol* erleiden bei der Neutralisation eine starke Erhöhung der Absorption, die beim *2,4-Dinitrophenol* nahezu, bei der *Pikrinsäure* ganz verschwindet. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß bei der Neutralisation der Nitrophenole nicht notwendig eine Strukturänderung angenommen werden muß, da eine Änderung der Absorption auch analog den anderen SS. durch die verschiedene Stärke der Säurenatur erklärt werden kann.

Nimmt man an, daß eine Spannung in den Molekeln die Absorption erhöht, u. daß bei einem Elektrolyten die undissoziierten Molekeln eine derartige Spannung haben, da sie bei stärkerer Verdünnung dissoziieren werden, so wird bei starken SS. die Zahl der gespannten Molekeln und damit auch die Absorption durch die Neutralisation nicht wesentlich verändert werden, während bei schwächeren SS. die Menge der gespannten Molekeln durch die Salzbildung stark vermindert wird. Sehr schwache SS. sind nur wenig gespannt, da sie kaum dissoziieren; ihre Salze sind jedoch gute Elektrolyte, sie haben demnach mehr Spannung und absorbieren stärker. Sind SS. so schwach, daß ihre Salze praktisch völlig hydrolysiert sind, so haben Salz u. S. wieder dieselbe Absorption. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 669—79. März. Belfast. QUEENs Univ.) FRANZ.

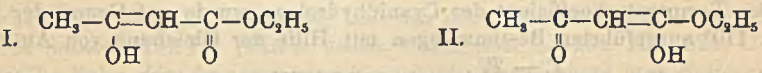
Sulo Kilpi, *Die Hydrolysegeschwindigkeit der Cyanide in chlorwasserstoffsaurer Lösung.* Es werden die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die Hydrolyse der Cyanide durch Einw. von HCl abgeleitet. Da als Lösungsmittel eine ca. 50%ig. Wasser-Alkoholmischung benutzt wurde, mußte bei Aufstellung der Gleichungen auch die Einw. der HCl auf den A. in Betracht gezogen werden. Anwendung fanden die Gleichungen, auf deren Ableitung hier nicht näher eingegangen werden kann, auf Beststt. mit *Acetonitril*, *Propionitril*, *n-Butyronitril*, *n-Valeronitril*, *Methoxyacetonitril*, *Äthoxyacetonitril*, *Propoxyacetonitril*, *β-Methoxypropionitril*, *γ-Methoxybutyronitril*, *γ-Äthoxybutyronitril*. Die B. von Amid aus Cyanid ist in chlorwasserstoffsaurer Lsg. in bezug auf HCl u. Cyanid mit der Gleichung der bimolekularen Rkk. darzustellen. Die Hydrolyse des Amids zur entsprechenden S. findet im Vergleich mit der B. von Amid aus Cyanid so schnell statt, daß beim Untersuchen der Hydrolysegeschwindigkeit der Cyanide nur die Geschwindigkeit bestimmt werden kann, mit welcher das Amid aus dem Cyanid gebildet wird.

Der Temperaturkoeffizient der Cyanidhydrolyse wurde auf Grund der bei 74, 102 u. 110° ausgeführten Bestimmungen mit Hilfe der Gleichung von ARRHENIUS $\log K_1 - \log K_2 = \alpha \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$ berechnet. Die Werte der Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Cyanide waren bei allen Cyaniden innerhalb der Versuchsfehler ungefähr gleichgroß und etwas größer als die für die Amide erhaltenen Werte. Bei den untersuchten Cyaniden entsprach die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution hauptsächlich der bei Amiden und Estern beobachteten Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution. Im allgemeinen nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit in derselben Richtung zu, wie die nach dem MICHAELschen System bestimmte Negativität des C-Atoms der Carbonylgruppe. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 641—81. 17/3. 1914. [11/12. 1913.] Helsingfors. [Finnland.] Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Sulo Kilpi, *Zur Kenntnis der alkalischen Cyanidhydrolyse.* Die von v. PESKOFF und MEYER (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 129; C. **1913**. I. 1160) aufgestellten

Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen entsprechen nicht der sauren Hydrolyse von Cyaniden. Vielmehr verweist Vf. auf die von ihm in voranstehender Arbeit abgeleiteten Gleichungen. Mit denselben Gleichungen läßt sich auch die Hydrolyse der Cyanide in mit NaOH alkal. gemachten Lsgg. darstellen, und auch hier findet die B. von Amid im Vergleich mit der Hydrolyse des Amids so langsam statt, daß man bei der Unters. der fraglichen Reaktionsgeschwindigkeit nur die Geschwindigkeit ermitteln kann, mit welcher das Amid aus dem Cyanid gebildet wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 740—43. 17/3. 1914. [11/12. 1913.] Helsingfors [Finnland.] Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Jean Bielecki und **Victor Henri**, *Beitrag zum Studium der Tautomerie. Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Derivate der Acetessigsäure.* (Vgl. S. 128.) Die nach früher beschriebener Methode ermittelten Werte von ε werden für folgende Substanzen tabellarisch mitgeteilt: *Acetessigsäuremethyl- und -äthylester*, *Äthylacetessigsäureäthylester*, *Diäthylacetessigsäureäthylester*, *Crotonsäureäthylester*, *Mesityloxyd*, *Brenztraubensäure*, *Brenztraubensäureäthylester*, *Lävulinsäureäthylester*. — Acetessigsäureäthylester besitzt eine Absorptionsbande, deren Maximum sich bei Lsgg. in A., Ä. und Hexan bei λ 2430, bei wss. Lsgg. bei λ 2549 befindet; diese Bande ist allen Forschern bisher entgangen. Für Werte von $\lambda > 2800$ ändert sich die Absorption von einem Lösungsmittel zum andern wenig; dagegen ändert sie sich mit dem Lösungsmittel beträchtlich für $\lambda < 2800$, insbesondere in der Gegend des Maximums bei λ 2430. Man findet so für ε_{max} in W. 80, in A. 2000, in Ä. 2700 und in Hexan 11 000. Es tritt also in den verschiedenen Lösungsmitteln eine mehr oder weniger große Menge eines Körpers auf, der eine sehr starke Absorption mit einem Maximum $\varepsilon > 11\,000$ bei λ 2400 besitzt. Eine Substanz, die wie Crotonsäureäthylester eine Doppelbindung in konjugierter Stellung mit einer Carboxylgruppe besitzt, hat keine Bande oberhalb λ 2144; die Absorption wächst regelmäßig, und für λ 2400 ist der Wert von ε nur ca. 600. Infolge dessen ist die von verschiedenen Autoren für den Acetessigester angenommene Enolform (I.) in absolutem Widerspruch mit dem ultravioletten Absorptionsspektrum. Substanzen, die eine Äthylenbindung in konjugierter Stellung mit einer Carbonylgruppe enthalten (wie z. B. das Mesityloxyd), besitzen eine Absorptionsbande bei λ 2400; der Wert von ε_{max} ist in W. 11 290, in A. u. Hexan 14 000. Infolge dessen muß die tautomere Form des Acetessigesters eine Äthylenbindung in konjugierter Stellung mit einem Carbonyl enthalten, d. h. eine Ketoäthylenformel (II.) besitzen. Der Betrag an Ketoäthylenform, der in den ver-



schiedenen Lösungsmitteln vorhanden ist, läßt sich aus den Verhältnissen der Werte von ε_{max}, gefunden in verschiedenen Lösungsmitteln, und der Werte von ε_{max} für Mesityloxyd, berechnen; Vff. finden: in W. 0,7%, in A. 14%, in Hexan 70% (vgl. KURT MEYER, S. 1554 u. 1556). Für Äthylacetessigsäureäthylester in A. ergeben sich 3,6% der Ketoäthylenform. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 866—69. [23/3.*].) BUGGE.

George Joseph Burrows und **Charles Edward Fawsitt**, *Die Zersetzung des Harnstoffs.* Die Resultate der Unters. der Zers. des *Harnstoffs* (Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 603; C. **1902**. II. 935) in wss.-alkoh. Lsg. liefern eine weitere Bestätigung der Annahme, daß die Zers. keine Hydrolyse, sondern eine Zers. über das *Ammoniumcyanat* ist. Der Zusatz von A. verzögert zwar die Zers. des Harnstoffs, während er die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff beschleunigt

(WALKER, KAY, Journ. Chem. Soc. London 71. 504; C. 97. II. 9), doch erhält man in Ggw. von A. bei verschiedenen Tempp. befriedigende monomolekulare Konstanten und denselben Temperaturkoeffizienten, 3,5, wie in wss. Lsg., so daß der A. den Mechanismus der Rk. nicht zu beeinflussen scheint. Die Geschwindigkeit der Zers. des Harnstoffs ist durch die Geschwindigkeit des Zerfalles des Ammoniumcyanats in NH_3 und CO_2 bestimmt, die durch HCl beschleunigt wird. Durch den A. wird bis zu einer Konzentration von 75% die aktive M. des freien Harnstoffs durch Verminderung der Hydrolyse des Hydrochlorids nicht wesentlich vermindert, was durch Messung der Geschwindigkeit der Rohrzuckerhydrolyse festgestellt wird. Eine Zers. des Harnstoffs über Ammoniumcarbamat oder -carbonat findet in nachweisbarer Menge nicht statt. Die Verzögerung durch A. dürfte in einer Hemmung des Zerfalles des Ammoniumcyanats bestehen. Die Annahme von Isoharnstoff oder von Verb. $C(OH)_2(NH_2)_2$ (WALKER, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 539; C. 1913. I. 896) als Zwischenprodd. der Zers. führt zu keiner besseren Erklärung der erhaltenen Resultate. — Bei 71,25° zers. sich $^1/_7$ des Harnstoffs in $^1/_{10}$-n. Lsg. in W. in 9430 Min., in 40%ig. A. in 20300 Min.; in Ggw. von $^1/_{10}$-n. HCl ist $k^{71,25} \cdot 10^5$ in W. 2,77, in 20%ig. A. 2,47, in 40%ig. A. 2,24, in 60%ig. A. 1,85, in 90%ig. A. 1,12; weitere Verss. wurden bei 98,2 und 61,05° ausgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 609—23. März. Sydney. Univ.) FRANZ.

George Francis Morrell und **Peter Burgen**, *Die Polymerisation des Cyanamids.* Das während der Polymerisation noch unverändert gebliebene *Cyanamid* läßt sich durch Fällen mit $AgNO_3$ aus sehr verd. Lsg. in Ggw. von NH_3 und Titration des überschüssigen Ag bestimmen. In h. wss. Lsg. zeigt Cyanamid zuerst ziemliche Beständigkeit, dann erfolgt die Umwandlung in monomolekularer Rk. mit k^{100} = etwa 0,025, bis eine Verzögerung eintritt, worauf die Rk. nicht mehr monomolekular, aber noch weniger dimolekular verläuft. Da bei Vermeidung einer Verunreinigung der Lsg. durch Glassubstanz Cyanamid beständig ist, muß die eintretende Beschleunigung durch Alkali des Glases hervorgerufen werden; in Ggw. von Alkali ist denn auch die Geschwindigkeit der Rk. erheblich größer. Der monomolekulare Verlauf deutet darauf, daß ein Ion konstanter Konzentration mit irgend einem anderen Bestandteil der Lsg. Dicyandiamid oder dessen Ion bildet. Daß eine Ionenreaktion vorliegt, wird dadurch bestätigt, daß Cyanamid in A. bei 75° fast beständig ist; A. löst nämlich weniger Glassubstanz, und diese erzeugt in A. weniger Ionen als in W. Der beschleunigende Einfluß des Alkalis ist in verdünnteren Lsgg. etwa der Konzentration des NaOH proportional, und ebenso müßte sich die Konzentration des $CN \cdot NH'$ verhalten, so daß die rein monomolekulare Rk. nach $CN \cdot NH_2 + CN \cdot NH' = C_2H_3N_4'$ (vgl. GRUBE, KRÜGER, S. 646) verlaufen sollte. Nun ist jedoch $[CN \cdot NH']$ nicht ganz konstant, nimmt aber nicht so schnell wie $[CN \cdot NH_2]$ ab, was einer rein dimolekularen Rk. entspräche, da anfangs jedenfalls mehr Natriumcyanamid als Natriumdicyandiamid vorhanden ist. Übersteigt in einer n. Cyanamidlsg. [NaOH] den Wert $^1/_4$-n., so tritt eine Verzögerung ein, weil jetzt die Hälfte des Cyanamids als Na-Verb. vorliegt, die als völlig ionisiert angesehen werden kann, und die Entfernung der undissoziierten Verb. aus der Lsg. eine Abnahme der Geschwindigkeit veranlassen muß. Sind $[CN \cdot NH_2]$ und [NaOH] gleich n., so ist zunächst Cyanamidion in großer Menge u. undissoziiertes Natriumcyanamid oder durch Hydrolyse frei gewordenes Cyanamid nur in sehr geringer Menge vorhanden; wenn letztere durch Kompensationen annähernd konstant gehalten wird, wäre hiermit der monomolekulare Verlauf der Rk. unter diesen Bedingungen erklärt.

Die ebenso große Beschleunigung der Polymerisation durch SS. kann nach dieser Theorie nicht erklärt werden; denn wenn auch neben dieser Rk. eine starke

Hydrolyse eintritt, so ist doch bei größeren Mengen H_2SO_4 die Polymerisation beendet, ehe die S. neutralisiert wird. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 576—89. März. London. The Sir JOHN CASS Techn. Inst.) FRANZ.

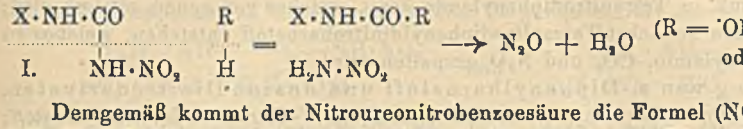
Alfred Schulze, *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. Das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.* (Vgl. DOLEZALEK u. A. SCHULZE, Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 45; C. **1913**. I. 2078.) Die Abweichungen der physikalischen Eigenschaften der Gemische von Bzl. u. CCl_4 von der Mischungsregel lassen sich auf eine Assoziation des CCl_4 zurückführen. Mit zunehmender Temp. nimmt die Abweichung ab. Vf. gibt zunächst die Theorie der *Berechnung der Molekularzusammensetzung aus den Dampfspannungen* nach dem DOLEZALEKschen Dampfdruckgesetz an und berechnet auf Grund seiner Dampfspannungsmessungen die molekulare Zus. der Bzl.-CCl_4-Gemische für die Tempp. von 10—65°. Beim Vermischen von ungesättigtem Benzoldampf mit ungesättigtem CCl_4-Dampf bemerkt man eine geringe Dilatation, die auf eine Assoziation im Dampfraum schließen läßt. Für den CCl_4-Dampf bei 90° und 1 Atmosphäre beträgt diese 0,3%. Die Dampfdruckkurven der Bzl.-CCl_4-Mischungen zeigen einen konkaven Verlauf gegen die Konzentrationsachse. Die *spezifischen Wärmen* der Mischungen sind ebenfalls kleiner als nach der Mischungsregel; berücksichtigt man die Assoziation des CCl_4, so lassen sich auch die spezifischen Wärmen genau zahlenmäßig berechnen. Gleiches ist der Fall bei dem *Refraktionsvermögen für langwelliges Licht.* Die Formel von LORENTZ zwingt ebenfalls zur Annahme von Doppelmoll. im CCl_4. Um das gesamte physikalisch-chemische Verh. des Gemisches zahlenmäßig darzustellen, genügt es, für eine Konzentration eine Dampfspannungsmessung auszuführen und aus dieser die Konstante des Massenwirkungsgesetzes zu berechnen. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 309—333. 20/1. 1914. [4/11. 1913.] Charlottenburg. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Alfred Schulze und **Heinrich Hock**, *Zur Theorie der Gemische: Benzol-Äthylenchlorid und Benzol-Stannichlorid.* (Vgl. vorst. Ref.) I. Gemische, deren Komponenten weder assoziiert sind, noch Verbb. miteinander bilden, müssen in allen ihren physikalischen Eigenschaften ein ideales Verh. zeigen, d. h. der Mischungsregel gehorchen. Verff. zeigen, daß die *Dampfspannung* und die *spezifische Wärme der Mischungen von Benzol und Äthylenchlorid* zwischen 8 und 95° in der Tat das verlangte Verh. zeigen.

II. Das DOLEZALEKsche Dampfdruckgesetz behält auch für Mischungen ganz heterogener Stoffe seine Gültigkeit. Die *Dampfdruckkurven der Benzol-Stannichloridgemische* für 30, 100 und 125° sind gegen die Konzentrationsachse stark konkav. Mit abnehmender Temp. nimmt die Abweichung von der Mischungsregel zu. Parallel geht eine beträchtliche Volumdilatation und eine negative Wärmetönung beim Vermischen. Durch die Annahme, daß Stannichlorid assoziiert ist, lassen sich die Verss. zahlenmäßig berechnen. Bei 30° ist das reine *Stannichlorid* völlig assoziiert, u. zwar treten außer Doppelmoll. bereits höhere Molekularkomplexe auf. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 445—57. 3/2. 1914. [4/11. 1913.] Charlottenburg. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

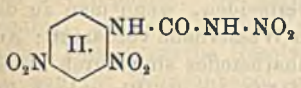
J. F. L. Reudler, *Über die Wirkung der Salpetersäure auf phenylierte Harnstoffe.* Bei der Nitrierung der Ureobenzoesäuren erhielt GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2184) Dinitroureobenzoesäuren, für welche er annahm, daß die eine NO_2-Gruppe an dem mit dem Phenylrest gebundenen N des Harnstoffrestes haftet. Nimmt man jedoch an, daß die NO_2-Gruppe an dem Amino-N-Atom sich befindet, so kann man sich die von GRIESS festgestellten Rkk., wie die Zers.

dieser Dinitroderivate durch W. oder NH_3 viel leichter erklären. — Bei der Nitrierung von Phenylharnstoff geht die eine NO_2-Gruppe zweifellos an den N des NH_2. Die Rkk. dieser Harnstoffderivate mit W., NH_3 oder A. verlaufen nach dem Schema:



Demgemäß kommt der Nitroureonitrobenzoesäure die Formel $(NO_2)C_6H_3(COOH)NH\cdot CO\cdot NH(NO_2)$ zu. Es wurde nun die Nitrierung von Phenylharnstoff untersucht, um zu sehen, ob die Ggw. der COOH-Gruppe einen entscheidenden Einfluß auf die Nitrierung auszuüben vermag. Es wurde ferner die Nitrierung von a- und s.-Diphenylharnstoff, Triphenylharnstoff usw. untersucht. Im allgemeinen bediente sich der Vf. reiner, wasserfreier HNO_3. Auch wurde untersucht, ob die Nitrierung mit $HNO_3 + H_2SO_4$, bezw. mit wss. HNO_3 usw. das Resultat beeinflußt.

Experimentelles. I. Nitrierung des Monophenylharnstoffs u. dessen Mononitroderivate. Zu 12 Tln. reiner HNO_3 wurde 1 Teil fein gepulverter Phenylharnstoff unter Schütteln und Eiskühlung zugefügt. Nachdem alles gel. war, wurde der Inhalt in k. W. gegossen. Man erhält einen braunen Nd. von *2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff* (II.); schwachgelbe Nadeln aus Aceton; bei 142° Zers. unter B. eines roten Sublimats; F. etwa 12—15° höher unter Gasentw. Mit W. erhitzt, tritt Zers. ein, desgleichen mit NH_3 u. A. unter B. von *2,4-Dinitrophenylharnstoff*, bezw. *2,4-Dinitrophenylurethan*, gemäß Formel I. Das Urethan wurde auch erhalten durch Erhitzen gleicher Teile von p-Nitranilin und Chlorameisensäureester in Chloroformlsg.



Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 führte zum gleichen Resultate. — Die Nitrierung von o-, m- u. p-Nitrophenylharnstoff wurde gleichfalls mit reiner HNO_3 vorgenommen. Die p-Verb. lieferte *2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff*; desgleichen die o-Verb.; zweifellos hat sich aber in diesem Falle auch *2,6-Dinitrophenylnitroharnstoff* gebildet. m-Nitrophenylharnstoff lieferte ein Gemisch, aus welchem durch Zers. mit W. und Behandeln mit Essigsäureanhydrid 2,3- und 3,6-Dinitroacetanilid erhalten wurden; daraus folgt, daß bei der Nitrierung von m-Nitrophenylharnstoff *2,3-Dinitrophenylnitroharnstoff* (als Hauptprod.), *3,6-* u. vielleicht auch *3,4-Dinitrophenylnitroharnstoff* gebildet werden. Das Resultat ist dem bei der Nitrierung von Ureobenzoesäuren (Griess) erhaltenen völlig analog. Daraus folgt, daß weder die COOH-, noch die NO_2-Gruppe die Nitrierung dieser Harnstoffderivate beeinflußt, diese hängt vielmehr nur von der Harnstoffgruppe ab.

II. Nitrierung des α-Diphenylharnstoffs. Gearbeitet wurde, wie in obigen Fällen, mit der zehnfachen Menge reiner HNO_3; das Reaktionsprod. war ein Gemisch, aus welchem keine reinen Körper isoliert werden konnten. Das Prod. gab keine Rkk. der Nitramine u. entwickelte, mit W. gekocht, kein Gas; es enthielt also keine Nitrogruppe im Harnstoffrest. Bessere Resultate erhielt der Vf. bei Verwendung eines geringeren HNO_3-Überschusses, bezw. von HNO_3 u. H_2SO_4; es bildete sich unter diesen Umständen *a-4,4'-Dinitrophenylharnstoff* (die B. von a-2,4'-Dinitrophenylharnstoff ist nicht ausgeschlossen); schöne Nadeln aus Aceton, Prismen aus Essigsäure; Zers.-Punkt 182—186°; ll. in Aceton, l. in Essigsäure, zl. in Bzl. u. Toluol, wl. in Ä. und A., unl. in PAe. und in W. — Bei der Nitrierung des a-Diphenylharnstoffs mit viel reiner HNO_3 in Ggw. von H_2SO_4 bildete sich ein Prod., das durch Essigsäure in einen sl. u. ll. Teil getrennt wurde. Durch Umkrystallisieren des sl. Teiles aus verd. Essigsäure erhielt der Vf. *a-2,4-2',4'-Tetranitrophenylharnstoff*, ll. in Essigsäure, F. 188—189° unter Zers. und (wahrscheinlich 2,4,6,2',4',6'-) *Hexanitrodiphenylamin*, F. 238—239° unter Zers., sl. in Essigsäure. Während der

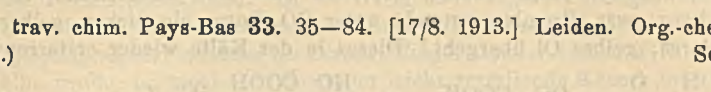
Nitrierung wurde also ein Teil des Harnstoffderivates zersetzt. Dies kann man sich auf zweierlei Weise erklären. Entweder bildet sich zunächst ein Tetranitroderivat mit einer Nitrogruppe im Harnstoffrest, und dieses Nitramin wird dann durch den HNO_3-Überschuß zu Tetranitrodiphenylamin zers., welches von neuem nitriert wird; andererseits kann zunächst Tetranitrodiphenyldinitroharnstoff entstehen, welches zu Hexanitrodiphenylamin, CO_2 und N_2O gespalten wird.

Nitrierung von s.-Diphenylharnstoff und dessen Dinitroderivaten. Die Nitrierung von s.-Diphenylharnstoff lieferte *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylharnstoff*; die Ortsbest. der Nitrogruppen erfolgte durch Überführen in 2,4-Dinitrophenol, bezw. 2,4-Dinitranilin. HNO_3 (D. 1,48) ergab das gleiche Resultat. Mit $HNO_3 + H_2SO_4$ in der Kälte nitriert, geht das Tetranitroderivat in *2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylharnstoff* über; F. 206—209° (nach PERKIN 203°) unter Zers. Die Nitrierung von s. p-Dinitrodiphenylharnstoff lieferte *s.-2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylharnstoff*; der o-Verb. *s.-2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylharnstoff*. Die m-Verb. liefert keine krystallisierten Prodd. — Nitrierung des Triphenylharnstoffs. Die Darst. von *Triphenylharnstoff* nach STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 963; C. **1904**. I. 1001) ist mit Schwierigkeiten verbunden infolge der auftretenden großen Reaktionswärme; das Reaktionsprod. enthielt außer Triphenylharnstoff noch s. Diphenylharnstoff und Diphenylamin. Die B. dieser Nebenprodd. läßt sich vermeiden, wenn man zu dem Gemisch der Ausgangsprodd. A. zusetzt und auf dem Wasserbade verdampft; Ausbeute quantitativ. — Die Nitroderivate des Triphenylharnstoffes sind durch direkte Nitrierung noch nicht erhalten worden; mit reiner HNO_3 ist die Rk. sehr heftig; das Reaktionsprod. zeigt keine Nitraminrkk. Durch W. wird das Prod. in zwei Schichten geteilt, die obere ist schwach gefärbt. Aus der oberen Schicht isolierte der Vf. Krystalle von 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylamin, gebildet durch Zers. des Nitrierungsprod. durch Einw. von W. Aus dem rohen, aus W. abgeschiedenen Prod. ließ sich durch Kochen mit A. 2,4-Dinitrophenylurethan isolieren. Nimmt man bei der Nitrierung von Triphenylharnstoff die B. von Hexanitrotriphenylharnstoff an, so kann man diese Rkk. durch folgende Formeln ausdrücken:

$$[C_6H_3(NO_2)_2]_2 \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 + C_2H_5OH =$$
$$[C_6H_3(NO_2)_3]_2NH + (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Mit HNO_3 und H_2SO_4 ist die Rk. noch heftiger, und man erhält ein gummiartiges Prod., welches, auf W. gegossen, einen wenig gefärbten Nd. als Zersetzungsprod. abscheidet. Dieses enthielt Tetranitrodiphenylamin und 2,4,6-Trinitranilin; höchstwahrscheinlich hat sich also bei der Nitrierung *2,4,6,2',4',2'',4''-Heptanitrotriphenylharnstoff* gebildet. Die Zers. durch A. lieferte 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylamin und 2,4,6-Trinitrophenylurethan; Nadeln, F. 147°; das Urethan wurde auch durch direktes Nitrieren von p-Nitrophenylurethan mit $HNO_3 + H_2SO_4$ erhalten. — Nitrierung des Tetraphenylharnstoffs. Letzterer wurde dargestellt durch Erhitzen von 23 Tln. Phenylaminoameisensäurechlorid mit 18 Tln. Diphenylamin während einiger Stdn. auf 200—220°; bräunlich gefärbte Krystalle aus A., F. 182,5°. Durch Dest. im Vakuum, bezw. Umkrystallisieren aus Bzl. erhält man farblose Krystalle von *Tetraphenylharnstoff*. NH_3, Alkalien, konz. HCl (38%) sind ohne Wrkg. auf das Amid; überhaupt ist dessen Hydrolyse sehr schwierig. Die Nitrierung, welche sehr heftig verlief, lieferte einen *Hexanitrotetraphenylharnstoff* (vielleicht *a*-2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl-*b*-4,4'-dinitrodiphenylharnstoff, neben *a*-2,4,2',4'-*b*-2',4'-), F. 245—246° unter Zers. Mit HNO_3 u. H_2SO_4 nitriert, entsteht *Octanitrotetraphenylharnstoff* (2,4,2',4',2'',4'',2''',4'''); Zers.-Punkt um 310°. — Die Carboxylgruppe hat demnach keinen dirigierenden Einfluß auf die Nitrogruppe, der Eintrittsort hängt in den erwähnten Verbb. nur von der Harnstoffgruppe ab. Sowohl die Ureobenzoesäuren, wie Phenylharnstoff liefern ein Nitramin. Die Nitramine der beiden Typen

unterscheiden sich nur in ihrem Verhalten gegen wss. NH_3: die Nitramine der Ureobenzoesäuren tauschen ihre $NHNO_2$-Gruppe gegen NH_2 um, diejenigen des Phenylharnstoffes erleiden eine Spaltung. Nimmt man eine Addition von NH_3 an die CO-Gruppe an, so werden die beiden Vorgänge erklärt durch die Formeln:



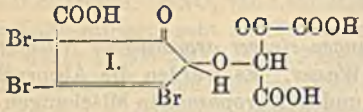
(Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 35—84. [17/8. 1913.] Leiden. Org.-chem. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

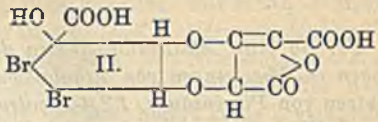
Fr. **Bortini**, *Absorptionsspektra der Lösungen einiger aromatischer Nitroverbindungen in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* Es wurden die Absorptionsspektren von *Pikrinsäure, 1,2,4-Dinitrophenol* und *p-Nitrophenol* in Mischungen von A. und W. bei verschiedenen Schichtdicken und Konzentrationen photographiert. Das Absorptionsspektrum einer alkoh. Lsg. geht in das einer gleichkonzentrierten, wss. Lsg. über, bei Pikrinsäure schon durch ganz geringen Wasserzusatz, bei Dinitrophenol durch mehr W. und durch eine schon nicht mehr kleine Wassermenge bei p-Nitrophenol. Die geringste Wasserkonzentration, welche diese Umwandlung bedingt, scheint von der Konzentration des gelösten Nitrokörpers unabhängig zu sein. Das BEERsche Gesetz gilt angenähert für Pikrinsäure in W. und in 90%ig. A. und für Dinitrophenol in absol. A. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 104—15. 31/3. 1914. [23/12. 1913.] Karlsruhe i. B. Inst. physik. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

C. Loring Jackson und **A. H. Fiske**, *Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tetrabrom-o-benzochinon.* Bei der Einw. von Natronlauge auf *Tetrabrom-o-chinon* entsteht als erstes sichtbares Prod. der Einw. ein grüner fester Körper, der sehr unbeständig ist und nach kurzer Zeit unter B. einer schwach gelben Lsg. verschwindet. Aus dieser gelben Lsg. scheidet sich, wie ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1776) gezeigt hat, beim Ansäuern mit HCl Tetrabrombrenzcatechin aus. Aus dem Filtrat vom Tetrabrombrenzcatechin können durch Ä. eine oder mehrere SS. extrahiert werden, deren Zus. je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. Bei Anwendung normaler NaOH erhält man eine Säure F. 217° mit 60 g NaOH im Liter enthaltender Lauge eine bei 207° und zuweilen eine zweite bei 121° schm. Säure, während bei Anwendung einer 200 g NaOH im Liter enthaltenden Lauge eine Säure F. 174° entsteht. In einem Falle erhielten Vff. mit 200 g NaOH im Liter enthaltender Lauge, statt der Säure F. 174°, fast ausschließlich die Säure F. 207° und in zwei Fällen mit schwächeren Laugen die Säure F. 174°.

Die Säure F. 207° ist die am eingehendsten untersuchte. Sie hat die Zus. $C_{10}H_5O_9Br_3$. Von fünf als möglich in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln halten Vff. die Formel I. für die wahrscheinlichste und bezeichnen die Säure dementsprechend als *Tribromcarboxyketocyclopentenäther der Oxalhydroxyessigsäure.* B. 20 g Tetrabrom-o-chinon werden mit 60 g NaOH im Liter enthaltender Lauge bei Zimmertemp. unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen, bis der zuerst entstandene grüne Nd. verschwunden ist. Dann gießt man die Lsg. in ein Becherglas, das etwas mehr als die zur Neutralisierung des Alkalis erforderliche Menge konz. HCl enthält. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man vom ausgeschiedenen Tretrabrombrenzcatechin ab, extrahiert mit Ä. u. läßt die äth. Lsg. spontan verdunsten. Die Säure bleibt mit einem öligen Körper gemischt zurück. Flocken hellgelber Nadeln (aus Bzl.), ll. in W., Alkoholen, Ä., Chlf., Eg., wl. in k. Bzl., fast unl. in

Lg. Die wss. Lsg. zers. Carbonate unter Aufbrausen, bei der Titration mit $^1/_5$-n. KOH erweist sich die S. als dreibasisch. Salze konnten nicht in reiner Form isoliert werden, weil sie sich beim Trocknen zers. Das Monopyridinsalz, $(C_5H_5N)\cdot C_{10}H_5O_9Br_3$, erhält man, wenn man die S. in überschüssigem Pyridin löst und die Lsg. mit Ä. verd. Gelbe, federige Flocken, F. 122—123°, unl. in Ä., Bzl. Die Säure bleibt bei 8-stdg. Kochen mit konz. HBr unverändert. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid wirken nicht ein oder zers. tiefgreifend. Bei der Einw. einer konz., wss. Bromlsg. entsteht unter CO_2-Entw. ein dicker, gelber Nd., der in ein klares, gelbes Öl übergeht. Dieses in der Kälte wieder erstarrende Öl





ist *Heptabrommethyldiacetyl*, $CBr_3CHBrCOCOCBr_3$, das man am besten direkt aus dem o-Chinon in der folgenden Weise erhält: In einen Liter 200 g NaOH enthaltende, auf einige Grad über 0 abgekühlte Lauge trägt man in kleinen Anteilen unter ständigem Schütteln 100 g Tetrabrom-o-chinon ein, gießt nach mehrstündigem Stehen in ca. 300 ccm konz. HCl und filtriert nach dem Stehen über Nacht in eine 2-Literflasche. Das (die Säure F. 174° enthaltende) Filtrat schüttelt man mit Anteilen von je 5 ccm fl. Broms, bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet, und erhitzt mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Glänzende, gelbe, wie eine Pfeilspitze geformte Platten (aus Naphtha), rautenförmige Säulen (aus A.), F. 97 bis 98°, ll. in A., Ä., Bzl., CCl_4, Eg., wl. in Naphtha, fast unl. in W. Beim Kochen mit W. wird es vollkommen zers. unter B. von Bromoform, HBr u. Oxalsäure. NaOH, sowie Sodalsg. zers. unter B. von Bromoform. Bei Einw. von Anilin in Bzl. entsteht Oxanilid. Erhitzt man das Diketon mehrere Tage lang mit W. im geschlossenen Rohr auf 100°, so entsteht als Hauptprod. der Rk. ein ca. 88,5% Br enthaltender Körper. Büschel langer, dünner, blaßgelber Nadeln (aus A.), F. 71—72°; ll. in A., Ä., Chlf., CCl_4, Eg., Bzl., zl. in Lg., fast unl. in W. Wird bei zweitägigem Stehen mit A., sowie bei Einw. von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht verändert. Löst man das Diketon in absol. Methylalkohol und läßt nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemp. spontan verdunsten, so erhält man das *Heptabrommethyldiacetylmonomethylhemiacetal*, $CBr_3C(OH)(OCH_3)COCHBrCBr_3$. Farblose Prismen (aus Methylalkohol), F. 100—101°, die besonders an feuchter Luft braun werden. Ll. in A., Chlf., CCl_4, Aceton, Essigester, Bzl., weniger leicht l. in Lg., fast unl. in W. In entsprechender Weise bildet sich das *Heptabrommethyldiacetylmonoäthylhemiacetal*, $C_5HO_2Br_7\cdot C_2H_5OH$. Unregelmäßige Massen weißer Platten, F. 93—94°, ll. in A., Ä., Aceton, l. in Bzl., Chlf., CCl_4, Eg., wl. in Lg., fast unl. in W. Bei Einw. von Benzylalkohol auf das Diketon entsteht eine aus A. in großen farblosen Krystallen sich ausscheidende Verb., F. 104—105°, deren Zus. nicht der des erwarteten Hemiacetals entspricht.

Läßt man Brom auf eine verdünnte Lsg. des bei 207° schm. Tribromcarboxyketocyclopentenäthers der Oxalhydroxyessigsäure in der Kälte einwirken, so erhält man statt des gelben Heptabrommethyldiacetyls einen bei 96—97° schm. farblosen Körper von der Zus. $C_7H_5O_3Br_7$, der wahrscheinlich der *Heptabromketosekundäramyläther des Glykolaldehyds*, $CBr_3COCH(OCH_2CHO)CHBrCBr_3$, ist. Gedrungene, weiße, an der Luft sich bräunende Prismen (aus A.), ll. in A., Bzl. unter teilweiser Zers., wl. in Lg. Geht bei Einw. von Sodalsg. in den *Hexabromketohydroxysekundäramyläther des Glykolaldehyds*, $CBr_3COCH(OCH_2CHO)CH(OH)CBr_3$, über. Weiße Krystalle (aus Lg.), F. 71—72°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in k. Lg., unl. in W.

Behandelt man die trockene Säure F. 207° mit trockenem Brom, so ist keine Einw. nachweisbar, doch setzt bei Zusatz von W. unter Aufbrausen sofort die B. des Diacetyls ein.

Die gelegentlich aus den Benzolmutterlaugen der Säure F. 207° sich ausscheidende *Säure* F. 121° bildet weiße, rhombische Prismen (aus Eg. oder Bzl.). Beim Schmelzen braust sie unter HBr-Entw. auf und hinterläßt einen unterhalb 250° nicht schm. Rückstand. Ll. in W. u. allen organ. Lösungsmitteln außer Lg.

Die bei 174° schm. Säure hat die Zus. $C_{11}H_8O_9Br_2$ und ist als *Dibromhydroxycarboxylcyclopentenorthodiäther des Carboxyldihydroxyisocrotolactons* (II.) anzusprechen. Hellgelbe runde, im trockenen Zustande leicht zerfallende Körner (aus Eg.), F. 174° unter Zers., ll. in W., A., Ä., Aceton, Eg., Bzl., wl. in Chlf., CCl_4, fast unl. in Naphtha. Erweist sich beim Titrieren mit $^1/_5$-n. KOH als dreibasisch. Analysenreine Salze konnten nicht erhalten werden. Bei Einw. von Brom und W. entsteht, wie bei der Säure F. 207°, Heptabrommethyldiacetyl unter Entw. von 3 Mol. CO_2. Bei der Einw. von Brom auf eine verdünnte Lsg. der Säure entsteht nicht, wie bei der Säure F. 207° die farblose Verb. F. 96—97°, sondern, wie in konz. Lsg., das gelbe Diketon. Die Rkk. unterscheiden sich auch dadurch, daß kein Bromoform gebildet wird.

Die bei Einw. von normaler NaOH auf Tetrabrom-o-chinon bei 6° entstehende *Säure* F. 217° bildet glänzende, gelblichweiße Prismen (aus Bzl.), die sich beim F. zers., ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Bzl. und Lg., l. in W. Die Zus. entspricht der Formel $C_{10}H_6O_9Br_4$. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Durch Einw. von überschüssigem $CaCO_3$ auf eine konz. wss. Lsg. der Säure wurde ein Salz von der Zus. $Ca \cdot C_{10}H_4O_9Br_4 \cdot 6H_2O$, erhalten. Bei Einw. von Brom und W. auf die Säure F. 217° entsteht nicht, wie bei den SS. F. 207° und F. 174°, Heptabrommethyldiacetyl, sondern eine in weißen Nadeln krystallisierende Verb. F. 156°.

KOH, NH_4OH, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ scheinen im wesentlichen in der gleichen Weise auf Tetrabrom-o-chinon einzuwirken, wie NaOH. Bleihydroxyd hat keine Wrkg. Bei Einw. einer Alkalilsg. auf Tetrabrom-o-chinon in der Wärme entsteht, ebenso wie beim Kochen mit reinem W. der rote Äther $C_6O_2Br_4C_6O_2Br_2$. Dieser rote Äther geht bei zweitägigem Stehen mit 2-n. NaOH in bromanilsaures Na und Tetrabrombrenzcatechin über. Im Filtrat konnte die Ggw. einer der oben beschriebenen SS. nicht nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **50.** 341—86. Dez. [19/9.] 1913. Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Joseph Marshall, *Die Einwirkung von Aldehyden auf Grignardsche Verbindungen.* Erwärmt man das Prod. aus 1 Mol. *Benzaldehyd* und CH_3MgJ in Ä. 12 Stdn. mit einer zweiten Mol. Benzaldehyd, so erhält man beim Zers. mit verd. H_2SO_4 neben Phenylmethylcarbinol erhebliche Mengen *Methyldesoxybenzoin*, $C_{15}H_{14}O$, gelbliche Nadeln aus A., F. 53°, das als *Dibromid*, $C_{15}H_{14}OBr_2$, mit Br in CS_2 dargestellt, Krystalle aus A., F. 159—160°, identifiziert wurde; beim Kochen mit Acetylchlorid liefert es *Verb.* $C_{15}H_{13}Cl = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CCl \cdot C_6H_5$, farblose Blättchen aus A., F. 111—112°; durch Kochen mit schwach verd. H_2SO_4 oder konz. HCl wird es kaum verändert. Die B. des Methyldesoxybenzoins wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot OMgJ + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(OMgJ) \cdot OH,$$
$$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(OMgJ) \cdot OH + H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O + MgJ \cdot OH.$$

Unter gleichen Bedingungen entstehen aus Benzaldehyd und Dimethylcarbinyljodid *Aceton*, *Isopropylalkohol*, wenig *Phenylisopropylketon*, *Benzylalkohol* und ein

Keton, Kp.$_{15}$ 165°, das das dem Phenylisopropylketonphenylhydrazon isomere *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2$, gelbliche Blättchen aus A., F. 145°, liefert; hierbei sind Aceton und Benzylalkohol vielleicht durch Hydrolyse des Phenylisopropylketons entstanden. In ähnlicher Weise dürfte das aus C_6H_5MgBr und 2 Mol. Benzaldehyd eigentlich zu erwartende Phenyldesoxybenzoin in *Benzophenon* und Benzylalkohol zerfallen, die allein als Prodd. erhalten werden. Auch aus *Acetaldehyd* u. Phenylmethylcarbinylmagnesiumbromid erhält man kein α-Phenyläthylmethylketon, sondern *Acetophenon* und *Phenyläthylbromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$, von denen ersteres wieder durch Hydrolyse entstanden ist, während die B. des Halogenids Analoga in den Rkk. zwischen *Ameisensäureäthylester* und Diphenylcarbinylmagnesiumbromid oder Phenylmethylcarbinylmagnesiumjodid findet, bei denen *Benzylbromid* und *Diphenylmethylbromid*, bezw. *Phenyläthyljodid*, *Diphenyldimethyläthan* (durch Zers. von Phenyläthyljodid) u. eine Spur *Methyldesoxybenzoin* entstehen, wobei die Halogenide vielleicht durch Abspaltung von MgO nach:

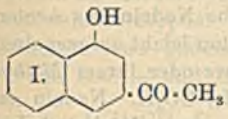
$$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot OMgJ = C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_3 + MgO$$

gebildet werden. *Trioxymethylen* gibt mit Phenylmethylcarbinylmagnesiumjodid dieselben Prodd. wie Ameisensäureester. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 527—34. März. Leeds. Univ.) FRANZ.

Cousin und **Volmar**, *Über die Salicylsäurenitrile.* Außer dem wirklichen Salicylsäurenitril, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CN$, F. 98°, finden sich in der Literatur zwei weitere Verbb. als isomeres, bezw. polymeres Salicylsäurenitril beschrieben. Die eine von GRIMAUX aus Salicylsäureamid und P_2O_5 dargestellte Verb. vom F. 195° ist, wie Vff. gefunden haben, identisch mit *Disalicylsäureamid*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, F. 201—202°. Die Ausbeute wird wesentlich erhöht, wenn man an Stelle des Salicylsäureamids Ammoniumsalicylat verwendet. — Das zweite, nach LIMPRICHT und GRIMAUX durch Erhitzen von Salicylsäureamid auf 260—270° erhältliche Prod. vom F. 300°, welches aus h. Phenol in Form gelber, mkr. Nadeln vom F. 300° (MAQUENNEscher Block) erhalten werden kann, und gleichfalls beim Erhitzen des wahren Salicylsäurenitrils auf 160° entsteht, ist in Übereinstimmung mit der Ansicht von EINHORN und SCHMIEDLIN ein *Trioxytriphenyltriazin.* Durch Behandlung mit nascierendem H geht der Körper unter Verlust von NH_3 in ein Trioxytriphenylglyoxalin über. Chlorhydrat, $C_{21}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl + H_2O$, weißes, amorphes Pulver, swl. in k. W., l. in A., unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. zeigt alle Eigenschaften einer kolloidalen Emulsion. $C_{21}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$, kleine, farblose Prismen, erhalten durch Fällen der absol.-alkoh. Lsg. des amorphen Chlorhydrats mit Ä. Chlorplatinat, gelblichweiße, sehr zersetzliche Nadeln. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 226—227°. Das durch Sättigen der alkal. Lsg. des Chlorhydrats mit CO_2 erhältliche *Trioxytriphenylglyoxalin*, $C_{21}H_{16}O_3N_2$, ist ein weißes, sehr wenig licht- und luftbeständiges Pulver, welches auf dem MAQUENNEschen Block bei 207—208° zu schm. beginnt und sich gleich darauf zers., ll. in A., weniger in Ä., Bzl. etc., verbindet sich mit starken SS. u. Alkalien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 950—52. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Borsche, *Über die Kondensation der γ-Ketonsäuren mit Aldehyden.* β-Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und ihre Homologen können mit Aldehyden entweder als Acetophenonderivate mit dem vom Carboxyle entfernteren oder als substituierte Essigsäuren mit dem ihm benachbarten $>CH_2$ reagieren. Kondensationsprodd. ersterer Art werden erhalten, wenn man Alkalihydroxyd oder Salzsäuregas als wasserentziehendes Mittel anwendet. β-Benzoylpropionsäure u. Benzaldehyd liefern so *β-Benzal-β-benzoylpropionsäure* (*β-Benzoylphenylisocrotonsäure*),

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Ihre Konstitution ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, unter Wasseraustritt in *3-Benzoylnaphthol-(1)* (I.) überzugehen, u. aus ihrer Verschiedenheit von der *α*-Benzal-*β*-benzoylpropionsäure (*α*-Phenacylzimtsäure), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$. Verbb., die zu dieser Säure in nächster Beziehung stehen, also Kondensationsprodd., bei deren B. das Methylen neben dem Carboxyl reagiert, bilden sich, wenn man *γ*-Ketonsäuren und Aldehyde unter den Bedingungen der PERKINschen Zimtsäuresynthese aufeinander einwirken läßt. Dabei wird z. B. aus 1 Mol. Benzoylpropionsäure und 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 2 Mol. W. das *Benzalphenylcrotonlacton* (II.) erhalten. Das Lacton kann durch Anlagerung von W. leicht zu *α-Phenacylzimtsäure* aufgespalten und aus dieser durch Wasserentziehung regeneriert werden.



II. $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C : CH \cdot C_6H_5$ (O——CO)

III. $H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C : CH \cdot C : CH \cdot C_6H_5$ (O——CO)

IV. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (O——CO)

V. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ($C_6H_5 \cdot N$——N)

Experimentelles. (Mit **H. Sauernheimer** u. **G. Heimbürger**.) *β-Benzoylpropionsäure* u. *β-p-Methylbenzoylpropionsäure* (*β-p-Toloylpropionsäure*) werden aus Bzl., bezw. Toluol mittels Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ dargestellt u. mittels alkoh. H_2SO_4 verestert. — *p-Toloylpropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3$. Nadeln (aus A.), F. 50°; Kp.$_{14}$ 183°. — *p-Toloylpropionsäure*. Blättchen, F. 127°. — *δ-Anisallävulinsäure* (*ε-p-Methoxyphenyl-γ-keto-Δδ-hexensäure*), $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Beim Erwärmen von Anisaldehyd und Lävulinsäure mit verd. wss.-alkoh. NaOH. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 131—132°; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe. — *Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_4$. Weiße Nadeln, F. 64,5°. — *Verb.* $C_{21}H_{24}O_3N_2$. Aus dem Ester mittels Phenylhydrazin in Eg. Gelblichweiße Krystalle aus A., F. 70—71°. Es ist unbestimmt, ob das n. Phenylhydrazon des Esters oder das isomere Pyrazolinderivat V. vorliegt. — *ε-p-Methoxyphenyl-γ-ketocapronsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus der *δ*-Anisallävulinsäure in $NaHCO_3$-Lsg. mittels H in Ggw. von kolloidalem Pd. Nadeln aus W., F. 87—88°. — *Äthylester*, $C_{15}H_{20}O_4$. Öl, das in einer Eis-Kochsalzmischung zu Krystallen erstarrt, die sich bei 0° wieder verflüssigen; Kp.$_{12}$ 209—210°. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Nadeln aus A., F. 108°. — *β-Benzal-β-benzoylpropionsäure*, *β-Benzoylphenylisocrotonsäure*. Aus Benzoylpropionsäureäthylester, Benzaldehyd und einer Lsg. von Na in 96%ig. A. Nadeln aus A., Krystallpulver aus CCl_4, F. 130—131°; meist sll. — *Oxim*, $C_{17}H_{15}O_3N$. Nadeln aus CCl_4, F. 117—118°. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{20}O_2N_2$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 150—151° (Zers.). — *3-Benzoylnaphthol-(1)* (I.). Beim Erhitzen der Benzoylphenylisocrotonsäure unter 16 mm Druck auf 260—300°. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 169°. — *β-Benzoyl-γ-phenylbuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus der Benzoylphenylisocrotonsäure in K_2CO_3 mittels H und kolloidalem Pd. Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 100—101°.

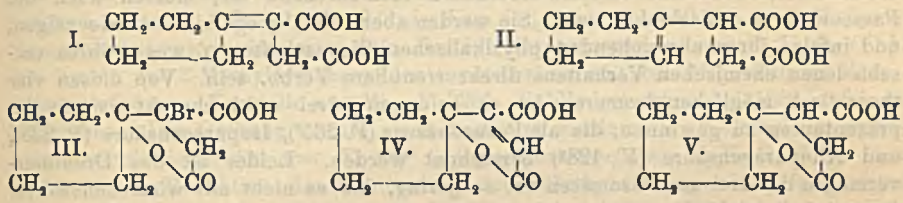
1-Benzal-3-phenylcrotonlacton (II.) (THIELE, LIEBIGS Ann. **306**. 157; C. **99**. II. 44). Aus benzoylpropionsaurem Na mittels Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Gelbe Blättchen aus A., F. 150—151°. Löst man das Lacton

in Na-Methylatlsg. und fügt sofort überschüssige, sehr verd. HCl hinzu, so erhält man den α-Phenacylzimtsäuremethylester. Verdünnt man dagegen die Lsg. zunächst nur mit W. und läßt dann stehen, bis weitere Wasserzugabe keine Trübung mehr hervorruft, so fällt HCl α-Phenacylzimtsäure. Diese geht in ihr Lacton über, wenn man die Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit rauchender HCl versetzt oder mit Salzsäuregas behandelt. — *1-Anisal-3-phenylcrotonlacton*, $C_{18}H_{14}O_3$. Aus benzoylpropionsaurem Na, Anisaldehyd u. Acetanhydrid. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 168°. — *1-Cinnamal-3-phenylcrotonlacton*, $C_{19}H_{14}O_2$. Aus Zimtaldehyd, benzoylpropionsaurem Na und Acetanhydrid. Orangerotes Krystallpulver; F. 154°; wl. in A., Eg., l. in Chlf., Aceton. — *α-Cinnamal-β-benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Lacton mittels wss.-alkoh. Sodalsg. Gelbliche Krystalle aus A., F. 219—220°. — *1-Benzal-3-tolylcrotonlacton*, $C_{18}H_{14}O_2$. Aus toloylpropionsaurem Na, Benzaldehyd u. Acetanhydrid. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 133—134°. Durch methylalkoh. Na-Methylat wird das Lacton leicht aufgespalten, und zwar je nach der Arbeitsweise zu der *α-Tolacylzimtsäure* oder ihrem *Methylester*. — *α-Tolacylzimtsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Nadeln aus 50%ig. A., F. 166—167°. — *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_3$. Blättchen aus Methylalkohol, F. 78—79°. — Bei der Reduktion des in A. suspendierten Benzaltolylcrotonlactons mittels H in Ggw. von kolloidalem Pd wird die zugehörige gesättigte Verb. als nicht krystallisierendes Öl erhalten. — *α-Tolacylhydrozimtsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Tolacylzimtsäure analog der β-Benzoyl-γ-phenylbuttersäure. Blättchen aus verd. A., F. 120°. — *α,β-Dibenzal-β-tolylpropionsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus Benzaltolylcrotonlacton, Benzaldehyd u. einer Lsg. von Na in A. Vierseitige Prismen aus Methylalkohol, F. 184—185°.

1-Anisal-3-tolylcrotonlacton, $C_{19}H_{16}O_3$. Aus β-toloylpropionsaurem Na, Anisaldehyd und Acetanhydrid. Goldgelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 168—169°. — *α-Tolacyl-p-methoxyzimtsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelblichweiße Nadeln, F. 92°. — *1-Cinnamal-3-tolylcrotonlacton*, $C_{20}H_{16}O_2$. Orangerote Nadeln aus Aceton, F. 180°; wl. in sd. A. und Eg. — *α-Cinnamal-β-toloylpropionsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Man löst Cinnamaltolylcrotonlacton in methylalkoh. Na-Methylat und säuert mit verd. HCl an. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 102°. — *α-Cinnamal-β-toloylpropionsäure*, $C_{20}H_{18}O_3$. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 232—233°. — *α-Tolacyl-δ-phenylvaleriansäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Alkalisalz der eben beschriebenen S. mittels H und Pd-Kolloid. Nadeln aus A., F. 115°. — *1-Benzal-4-anisalangelicalacton* (III.). Aus δ-anisallävulinsaurem Na, Benzaldehyd u. Acetanhydrid. Dunkelgelbe Nadeln aus Aceton oder Eg., F. 160 bis 161°. — *1,4-Dianisalangelicalacton*, $C_{21}H_{18}O_4$. Aus δ-anisallävulinsaurem Na, Anisaldehyd und Acetanhydrid. Rotgelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 176°. — *α,δ-Dianisallävulinsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Beim Kochen des Lactons mit Na_2CO_3 und 50%ig. A. Gelbliche Nadeln aus A., F. 188—189°; die S. wird in das Lacton zurückverwandelt, wenn man sie über ihren F. erhitzt, sie mit schwefelsäurehaltigem Acetanhydrid kocht, ihre Lsg. in h. Essigsäure mit Eg.-Chlorwasserstoff versetzt oder ihrer Lsg. in Pyridin die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid hinzufügt. — *Verb.* $C_{37}H_{26}O_4N_2$. Beim Erwärmen der Dianisyllävulinsäure mit Phenylhydrazin in A. oder Eg. Gelblichweiße Krystalle aus A., F. 194—196°. — *α,δ-Dianisyl-γ-oxyvaleriansäurelacton* (IV.). Aus dem Dianisalangelicalacton in alkoh. Suspension mittels H in Ggw. von $PdCl_2$-Lsg. und Gummilsg. Krystalle aus Lg., F. 68—69°. — *α,δ-Dianisyllävulinsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Dianisallävulinsäure analog dem zuletzt beschriebenen Lacton. Prismen aus A., F. 133—134°. —

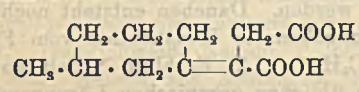
1-Cinnamal-4-anisalangelicalacton, $C_{22}H_{18}O_3$. Aus δ-anisallävulinsaurem Na, Zimtaldehyd und Acetanhydrid. Rote, flimmernde Blättchen aus A. + Chlf., F. 186 bis 187°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1108—21. 25/4. [25/3.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

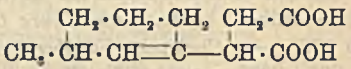
Hans Stobbe, *Ungesättigte Säuren aus Cyclopentanon und Bernsteinsäureester.* Der Bernsteinsäureester liefert erfahrungsgemäß bei der Kondensation mit Methylarylketonen vornehmlich *Itaconsäuren*, mit methylenhaltigen Alkylarylketonen dagegen vornehmlich *Alkylenbrenzweinsäuren.* Hiernach durfte man erwarten, daß aus cyclischen Ketonen und Bernsteinsäureester ebenfalls beide Kategorien von SS. entstehen würden, aus Cyclopentanon also sowohl die *Cyclopentylidenbernsteinsäure* (I.) vom Itaconsäuretypus als auch die *Cyclopentenylbernsteinsäure* (II.) vom Alkylenbrenzweinsäuretypus. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt. Beide SS. entstehen in etwa gleicher Ausbeute. Die Konstitution beider SS. wurde nach den bei den Itacon- und Alkylenbrenzweinsäuren erprobten Methoden ermittelt.

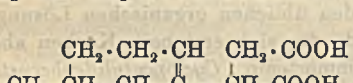


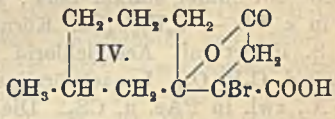
Experimenteller Teil. (Bearbeitet von **Arthur Zitscher**.) *Cyclopentanon* liefert mit Bernsteinsäureester bei der Kondensation mit alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Ä. unter starker Kühlung (Kältemischung) nebeneinander die beiden genannten SS., die durch sd. Chlf. getrennt werden. Daneben entsteht noch eine schon früher beobachtete *Säure* $C_{14}H_{18}O_4$ unbekannter Konstitution vom F. 131 bis 132°. — *Cyclopentylidenbernsteinsäure*, $C_9H_{12}O_4$ (I.). Farblose Nadeln aus W. F. 205—207° unter starker Zers.; wl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in k. W. — $C_9H_{10}O_4Ba$. Körniger Nd., der sich erst beim Kochen abscheidet. Die S. liefert mit Acetylchlorid bei Zimmertemp. *Cyclopentylidenbernsteinsäureanhydrid*, $C_9H_{10}O_3$. Lanzettförmige Nadeln aus PAe. F. 53—54°; ll. in Bzl., Chlf. und Ä., zwl. in PAe. u. CS_2. Die Cyclopentylidenbernsteinsäure liefert mit Brom und wenig W. eine Bromparaconsäure, d. h. das *Monolacton der β-Brom-β-(1-oxycyclopentyl)-bernsteinsäure*, $C_9H_{11}O_4Br$ (III.). Krystallinische Krusten aus Ä. + PAe. F. gegen 170° unter starker Zers.; ll. in Ä. und CS_2, zwl. in Chlf. u. Bzl. Liefert bei längerem Kochen mit viel W. die entsprechende Aconsäure, d. h. das *Monolacton der 1-Oxycyclopentylfumarsäure*, $C_9H_{10}O_4$ (IV.). Krystalle aus wenig W. F. 170° ohne Zers. Die entsprechende Paraconsäure, d. h. das *Monolacton der 1-Oxycyclopentylbernsteinsäure*, $C_9H_{12}O_4$ (V.), entsteht entweder aus der Bromparaconsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und W. oder aus Cyclopentylidenbernsteinsäure und konz. Bromwasserstoffsäure. Schuppen aus Bzl. F. 133—134°. Cyclopentylidenbernsteinsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure Cyclopentanon. (*Semicarbazon des Cyclopentanons.* $C_6H_{11}ON_3$. Stäbchen aus verd. A. F. 213—215°.) — *Cyclopentenylbernsteinsäure*, $C_9H_{12}O_4$ (II.). Wärzenähnliche Gebilde aus wenig W. oder Bzl. F. 157—159°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $CaC_9H_{10}O_4$. Körniger Nd. Liefert bei der Oxydation Essigsäure u. nichtflüchtige SS., aber kein Cyclopentanon. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 329—41. 26/3. [Januar.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

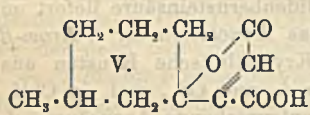
Hans Stobbe, *Ungesättigte Säuren und stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-Methylcyclohexanon und Bernsteinsäureester.* Gleich dem Cyclopentanon (siehe vorstehendes Ref.) kondensiert sich das aktive *1,3-Methylcyclohexanon* bei Ggw. von alkoholfreiem Natriumäthylat mit Bernsteinsäureester zu einer Anzahl von Prodd., von denen bisher zwei Dicarbonsäuren, $C_{11}H_{16}O_4$, und einige Monocarbonsäuren, $C_{18}H_{26}O_4$, isoliert worden sind. Die beiden Dicarbonsäuren entstehen aus 1 Mol. Keton u. 1 Mol. Ester unter Wasseraustritt. Die eine derselben entspricht dem Itaconsäuretypus u. ist *3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure* mit semicyclischer Doppelbindung (I.), die andere entspricht dem Typus der Alkylenbrenzweinsäuren und ist eine *Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure* mit intracyclischer Doppelbindung (II. oder III.). Überwiegend (2 : 1) entsteht die S. mit semicyclischer Doppelbindung. Von der Methylcyclohexylidenbernsteinsäure aus lassen sich die entsprechende Bromparaconsäure (III.), die Aconsäure (IV.) u. die Paraconsäure (V.) gewinnen. Letztere besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffatome und läßt sich daher in vier stereoisomeren Formen erwarten. Da die Methylcyclohexylidenbernsteinsäure linksdrehend und die Aconsäure rechtsdrehend ist, müssen auch die Paraconsäuren optisch-aktiv sein. Sie werden aber keine Spiegelbildisomerie zeigen, und infolge ihrer abweichenden physikalischen Eigenschaften u. wegen ihres verschiedenen chemischen Verhaltens direkt trennbare Verbb. sein. Von diesen vier theoretisch möglichen Isomeren ist es gelungen, drei wohl charakterisierte Repräsentanten zu gewinnen, die als Paraconsäure (F. 265°), Isoparaconsäure (F. 228°) und Alloparaconsäure (F. 128°) bezeichnet werden. Leider ist das Drehungsvermögen der drei stereoisomeren SS. so gering, daß es nicht mit wünschenswerter Genauigkeit bestimmt werden konnte. Von den drei stereoisomeren SS. entsteht je nach den Reaktionsbedingungen immer eine als Hauptprod., es findet also je nach den Versuchsbedingungen eine bestimmte Selektion bei der B. der stereoisomeren Formen statt.

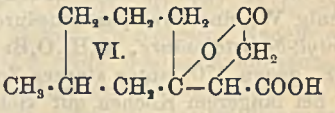
I.


II.


III.


IV.


V.


VI.


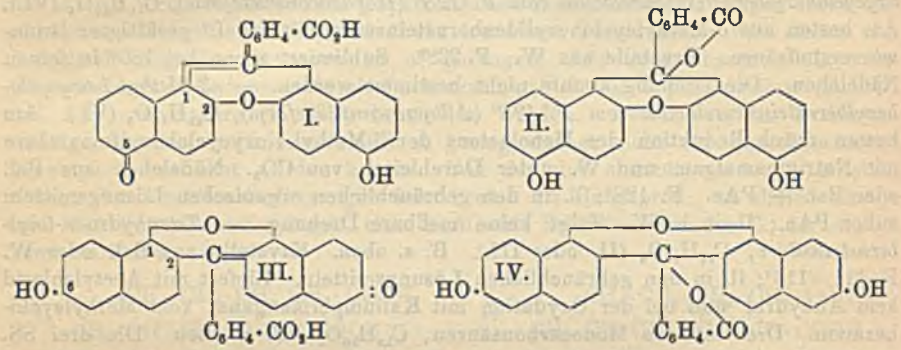
Experimenteller Teil. (Bearbeitet von **Max Heller** und **Arthur Zitscher**.) *3-Methylcyclohexanon* liefert mit Bernsteinsäureester bei der Kondensation mit alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Ä. unter starker Kühlung die beiden vorher erwähnten Dicarbonsäuren, $C_{11}H_{16}O_4$ (Ba-Salze wl.), die mit k. Ä. voneinander getrennt werden, und drei Monocarbonsäuren, $C_{18}H_{26}O_4$, unbekannter Konstitution (Ba-Salze ll.) die durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. und aus A. getrennt werden. — *3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$ (I.). Drusen kurzer Prismen aus W. F. 162° unter Zers. Schwach linksdrehend; wl. in Ä. 100 ccm W. lösen bei 25° 0,0875 g. $K = 0{,}02089$. Sehr schwer reduzierbar. — $CaC_{11}H_{14}O_4$, wl. — $BaC_{11}H_{14}O_4$. — *Anhydrid*, $C_{11}H_{14}O_3$. Aus der S. mit Acetylchlorid in der Kälte. Krystalle aus CS_2. F. 104—105°. — *Diäthylester*, $C_{15}H_{24}O_4$. Farbloses Öl. Kp.$_{16}$ 176°. Zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Die S. liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Essigsäure, Malonsäure, Oxalsäure und 1,3-Methylcyclo-

hexanon. (*Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON_3$. F. 181—182°.) Mit Brom liefert die 3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure die entsprechende Bromparaconsäure, d. h. das *Monolacton der β-Brom-β-(3-methyl-1-oxycyclohexyl)-bernsteinsäure*, $C_{11}H_{15}O_4Br$ (IV.). Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 173° unter starker Zers. Gibt beim Kochen oder bei mehrtägigem Schütteln mit viel W. die entsprechende Aconsäure, d. h. das *Monolacton der 3-Methyl-1-oxycyclohexylfumarsäure*, $C_{11}H_{14}O_4$ (V.). Feine Nadeln aus W. F. 198—199°; l. in den üblichen Lösungsmitteln. Schwach rechtsdrehend. Bei der Reduktion der oben erwähnten Aconsäure, sowie bei der Einw. von SS. auf die 3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure entstehen nebeneinander drei stereoisomere Paraconsäuren, d. h. Lactone der 3-Methyl-1-oxycyclohexylbernsteinsäuren (VI.), und zwar je nach den Bedingungen immer eine derselben vorwiegend. — *3-Methyl-1-oxycyclohexylbernsteinsäurelacton vom F. 265°* (*Paraconsäureform*), $C_{11}H_{16}O_4$ (VI.). Am besten aus 3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure mit hochkonzentrierter (bei unter 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure. Gefiederte Blättchen aus W. F. 265° unter starker Zers.; wl. in W. und den meisten üblichen Lösungsmitteln, zwl. in A. und Aceton. Sublimiert bei 220—230° in feinen Nädelchen. Schwach drehend. Das Na-Salz zeigt in 2,5%ig. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = ca. —10,57°. — *3-Methyl-1-oxycyclohexylbernsteinsäurelacton vom F. 228°* (*Isoparaconsäureform*), $C_{11}H_{16}O_4$ (VI.). Am besten aus 3-Methylcyclohexylidenbernsteinsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Krystalle aus W. F. 228°. Sublimiert schon bei 180° in feinen Nädelchen. Die Drehung konnte nicht bestimmt werden. — *3-Methyl-1-oxycyclohexylbernsteinsäurelacton vom F. 128°* (*Alloparaconsäureform*), $C_{11}H_{16}O_4$ (VI.). Am besten durch Reduktion des Monolactons der 3-Methyl-1-oxycyclohexylfumarsäure mit Natriumamalgam und W. unter Durchleiten von CO_2. Nädelchen aus Bzl. oder Bzl. + PAe. F. 128°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer PAe.; ll. in h. W. Zeigt keine meßbare Drehung. — *Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$ (II. oder III.). B. s. oben. Krystalle aus Bzl. oder W. F. 111—113°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kein Methylcyclohexanon. Drei isomere Monocarbonsäuren, $C_{18}H_{26}O_4$. B. s. oben. Die drei SS. werden durch alternierende fraktionierte Krystallisation aus Bzl. und aus A. getrennt. — *Monocarbonsäure $C_{18}H_{26}O_4$ vom F. 259—261°.* Fällt beim Erkalten der sd. Bzl.-Lsg. zuerst aus. Kochsalzähnliche Würfel aus 90%ig. A. Sintert bei 251°. F. 259—261°. Krystalle aus Bzl., A. oder Eg. Erdalkalisalze ll. in W. u. A. — *Monocarbonsäure $C_{18}H_{26}O_4$ vom F. 237°.* Wurde nur einmal beim fraktionierten Eindampfen der Bzl.-Mutterlauge von vorstehender S. erhalten. F. 237°. — *Monocarbonsäure, $C_{18}H_{26}O_4$, vom F. 219—221°.* Aus den Mutterlaugen der vorstehenden SS. Krystalle aus A. F. 219—221°. Ca-Salz, l. in A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 341—61. 26/3. [Januar.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

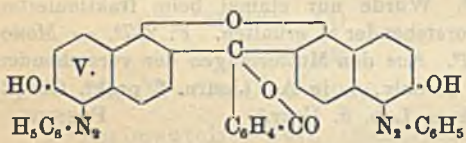
John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe und Lösungen verschiedener Stoffe mit zwei Benzolkernen.* (Vgl. S. 677.) Die Unters. der Spektren von *Diphenyl*, *Diphenylmethan*, *Diphenyläther*, *Phenylbenzyläther*, *Diphenylamin*, *Azobenzol*, *Azoxybenzol*, *p-Aminoazobenzol*, *Diazoaminobenzol*, *Benzidin* u. *p-Phenylendiamin* ergibt, daß die engen Bänder des Benzoldampfes durch den Eintritt eines zweiten Benzolkernes in die Molekel zum Verschwinden gebracht werden, nur bei Diphenylmethan und den Äthern sind noch Spuren der Absorption des Bzl. zu finden. Der Unterschied der Absorptionen von Azo- und Azoxybenzol läßt den großen Einfluß der Bindungsverhältnisse des N erkennen und kann durch die Annahme erklärt werden, daß der O der Azoxygruppe die Restvalenzen der N teilweise neutralisiert. Benzidin zeigt als Dampf und in Lsg. an Stelle der beiden Bänder einer Anilinlsg., die bei der Lsg. des p-Phenylendiamins an etwas anderer

Stelle noch vorhanden sind, nur ein breites Band; die Bänder des Anilindampfes werden jedoch durch den Eintritt des zweiten NH_2 vernichtet, was auch beim p-Aminoazobenzol und Diazoaminobenzol geschieht, obwohl hier ein schwaches Band durch die Schwingungen der etwas freieren Anilingruppe erklärt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 590—600. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

O. Fischer und **E. König**, *Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf 1,6-Dioxynaphthalin. Bildung von 6,6'-Dioxynaphthofluoran.* Beim Zusammenschmelzen von 1,6-Dioxynaphthalin mit Phthalsäureanhydrid entsteht eine rote Verb., die mit Alkalien blaugrüne Salze bildet und sich mit HCl zu einem roten Oxoniumsalz vereinigt. In ihr liegt ein Fluoran, u. zwar das 5,5'-Dioxynaphthofluoran (I. bezw. II.) oder das 6,6'-Dioxynaphthofluoran (III., bezw. IV.) vor. Zum Unterschied vom Fluorescein lassen sich hier sowohl die Lactonform wie die Chinonform leicht darstellen; erstere ist unbeständig und scheint nur in Lsg., bezw. in festem Zustand nur in Ggw. von Krystalläther, Krystallaceton etc. haltbar zu sein. Formel III., bezw. IV. scheint wahrscheinlicher als I., bezw. II. Das Dioxynaphthofluoran



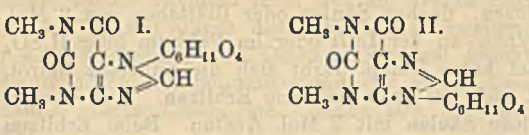
liefert nämlich Bisazofarbstoffe, die sich weder in kohlensauren Alkalien, noch in NaOH lösen, woraus sich ergibt, daß bei der B. dieser Azofarbstoffe das Fluoran in der Lactonform reagiert, und diese Farbstoffe sich wie Azokomponenten des β-Naphthols (nicht des α-Naphthols) verhalten. Da nur bei Formel IV. die Möglichkeit der B. eines Bisazofarbstoffes von dem Charakter eines β-Naphtholfarbstoffes gegeben ist, kommt dem Bisbenzoldioxyazonaphthofluoran die Formel V. zu, u. liegt in dem Einwirkungsprod. von Phthalsäureanhydrid auf 1,6-Dioxynahpthalin das *6,6'-Dioxynaphthofluoran* vor.



6,6'-Dioxynaphthofluoran (III. u. IV.). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und 1,6-Dioxynaphthalin auf 180—200°. Rotes Pulver; swl. in absol. Ä., l. in Aceton und Nitrobenzol, ll. in A. und Methylalkohol. Die Lsgg. enthalten die chinoide und lactoide Form in einem leicht verschiebaren Gleichgewicht. Die Natur des angewandten Lösungsmittels begünstigt bald die eine, bald die andere Form. Nach der gefärbten chinoiden Form wird das Gleichgewicht besonders leicht durch W., Spuren von SS., sowie durch PAe. oder Lg. verschoben; das Gegenteil tritt bei solchen Lösungsmitteln ein, die wie Ä., Aceton, Methylal, Pyriden, Bzl. etc. mit dem Fluoran Krystallmoleküle bilden. Die lactoide Form

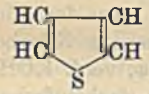
wird aus Methylal + Ä. in farblosen, flachen Säulen oder Blättchen mit 2 Mol. Ä. erhalten, die sich beim Trocknen an der Luft oder im Vakuum über H_2SO_4 bald rosa, später rot färben. Bei hoher Temp. färbt sich die Substanz tiefrot, gegen 300° immer dunkler u. zers. sich bei noch höherem Erhitzen. Aus wasserfreiem Aceton krystallisieren farblose Säulen mit 2 Mol. Aceton. Beim Erhitzen im Xylolbade geht die lactoide Form unter Verlust des Krystalläthers etc. in die rote chinoide Form über. Aus letzterer wird durch Umkrystallisieren aus Aceton etc. die lactoide Form zurückerhalten. Das Dioxynaphthofluoran löst sich in k. Soda u. Alkalien mit blauer, etwas grünstichiger Farbe und roter Fluorescenz; diese Lsgg. dürften den Monometallsalzen entsprechen. Die Lsgg. in alkoh. NaOH sind grün gefärbt, gehen auf Zusatz von viel W. in Blau über und dürften den Dimetallsalzen entsprechen. Die gefärbten Alkalisalzlsgg. werden durch einen Überschuß von Alkali nicht entfärbt. — *Diacetyldioxynaphthofluoran*, $C_{32}H_{20}O_7$. Aus dem farblosen Fluoran mittels sd. Essigsäureanhydrids. Farblose Nadeln aus Eg., F. 180°. — *Dibenzoyldioxynaphthofluoran*, $C_{42}H_{24}O_7$. Aus dem Dioxynaphthofluoran in NaOH mittels Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus Pyridin oder Eg. — *Dimethyläther*, $C_{30}H_{20}O_5$. Aus dem Fluoran beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH u. CH_3J unter Druck auf 100° oder beim Einleiten von Diazomethan in die Methylallsg. neben anderen Prodd. Farblose Blättchen mit $^1/_2$ Mol. aus Bzl.; farblose Nadeln aus Nitrobenzol; färbt sich an der Luft rot, wird beim Erhitzen von 200° an stärker rot, zers. sich gegen 293°. Zeigt Halochromie. Wird beim Übergießen mit HCl rot; löst sich in konz. H_2SO_4 eosinfarben mit feurigroter Fluorescenz. Die schwach rosa gefärbte Lsg. in Eg., die feurigrot fluoresciert, wird auf Zusatz von konz. HCl tiefrot mit sehr starker Fluorescenz. — *Verb.* $C_{28}H_{18}O_5$. Aus der alkoh. Lsg. des Fluorans mittels Zinkstaub und $NaHSO_3$. Prismen aus Methylal + PAe. — *Oxoniumsalze des Dioxynaphthofluorans.* Das Fluoran löst sich in konz. H_2SO_4 orangefarben mit feurigroter Fluorescenz. — *HCl-Salz*, $C_{28}H_{16}O_5$, HCl. Scharlachrote Krystalle; zers. sich beim Waschen mit W. — *Überchlorsaures Salz.* Dunkelrote, fast schwarze Tafeln aus absol. A., l. in absol. A. fuchsinfarben mit eosinartiger Fluorescenz. — *Bisbenzolazo-6,6'-dioxynaphthofluoran* (V.). Aus dem Fluoran in Soda mittels Benzoldiazoniumchlorid. Scharlachrote Nadeln aus Nitrobenzol, wl. in A., Bzl., Ä., zl. in sd. Nitrobenzol, Pyridin; unl. in Soda, verd. KOH und NH_3; l. in alkoh. KOH mit gelbgrüner Farbe; l. in konz. H_2SO_4 fuchsinfarben. — *Bis-p-toluolazo-6,6'-dioxynaphthofluoran*, $C_{47}H_{28}O_5N_4$. Tiefrote Blättchen aus Nitrobenzol, rote Nadeln aus Pyridin, zers. sich, ebenso wie die vorhergehende Verb., oberhalb 300—350°. — *Bis-p-nitrobenzolazo-6,6'-dioxynaphthofluoran*, $C_{40}H_{22}O_9N_4$. Aus dem Fluoran in Soda mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Tiefrote Nadeln aus Chinolin; meist swl.; l. in konz. H_2SO_4 eosinfarbig. Färbt sich mit KOH dunkelblau, ohne sich erheblich zu lösen. Löst sich in alkoh. KOH blauviolett. Wird mit HCl violettblau, ohne sie zu lösen. — *Bis-p-chlorbenzolazo-6,6'-dioxynaphthofluoran*, $C_{40}H_{22}O_5N_4Cl_2$. Ziegelrotes Krystallpulver, l. in alkoh. KOH mit gelbgrüner Farbe, in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1076—84. 25/4. [23/3.] Erlangen und Höchst a/M.) SCHMIDT.

Emil Fischer und **Kálmán v. Fodor**, *Notiz über Theophyllinrhamnosid.* Das Verf., welches zur Bereitung der Puringlucoside beschrieben wurde (vgl. E. FISCHER, HELFERICH, S. 769), läßt sich auch auf die Rhamnose anwenden, sobald man den Zucker in die der Acetobromglucose entsprechende *Acetobromrhamnose* umgewandelt hat, denn diese kann mit den Silbersalzen der Purine leicht in Rk. gebracht werden. So läßt sich aus dem Theophyllin ein Triacetyltheophyllinrhamnosid herstellen, und dieses geht bei der Abspaltung in Theophyllinrhamnosid über, für



welches die Wahl zwischen den Strukturformeln I. und II. vorläufig unentschieden bleibt. Das Rhamnosid ist das *erste synthetische Pentosid eines Purinkörpers* und steht deshalb in bezug auf den Zuckerrest den biologisch wichtigen Ribosiden etwas näher als die früher beschriebenen Glucoside. — Beim Theobromin geht die Kuppelung mit Acetobromrhamnose schwerer vonstatten, und das Prod. ist viel unbeständiger. Deshalb wurde das freie Glucosid noch nicht hergestellt. — *Triacetyltheophyllinrhamnosid*, $C_{19}H_{24}O_9N_4$; aus Theophyllinsilber und einer Lsg. von Acetobromrhamnose in Xylol; dicke, flächenreiche Krystalle (aus A.); F. 135—136° (korr.); ll. in Ä., Chlf. und Essigester, wl. in Lg.; $[\alpha]_D^{20}$ in Acetylentetrachlorid (0,3208 g gel. zu 5,4799 g) = —48,87°; geht, gel. in h. Methylalkohol, mit methylalkoh. NH_3 über in *Theophyllinrhamnosid*, $C_{13}H_{18}O_6N_4$ (I. oder II.); fast farblose, krystallinische M. (aus h. A.); schmeckt bitter; F. 169—170° (korr.); sll. in W.; fast unl. in Ä., Chlf. u. Bzl.; $[\alpha]_D^{22}$ (0,2695 g gel. in W. zu 2,9603 g) = —77,97°; wird mit 5%ig. HCl ziemlich rasch hydrolysiert. — *Triacetyltheobrominrhamnosid*, $C_{19}H_{24}O_9N_4$ = $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3$; aus Theobrominsilber mit einer Lsg. von Acetobromrhamnose in Xylol; Blättchen (aus A.), schm. gegen 222° (korr.) zu einer trüben, braunen Fl., welche bei weiterem Erhitzen schwarzbraun und gegen 250—260° klar wird; l. in Essigester, swl. in Ä.; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen stark. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1058—61. 25/4. [20/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Wilhelm Steinkopf, *Studien in der Thiophenreihe.* I. *Die Darstellung von Thiophen aus Acetylen.* Von **Wilhelm Steinkopf** und **Georg Kirchhoff.**) Die Vff. haben, fußend auf den V. MEYERschen Verss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 2176; **18**. 217) und von dem gleichen Gedanken ausgehend, daß man den Schwefel zweckmäßig im Entstehungszustande anwenden müsse, versucht, *Acetylen, HC : CH, mit Hilfe von Pyrit in Thiophen, C_4H_4S* (vgl. nebenstehende Formel),



überzuführen. Die Rk. wurden in einem im Original beschriebenen und gezeichneten eisernen Ofen durchgeführt. Es resultierte so eine braune, leicht bewegliche Fl. von sehr unangenehmem, an Knoblauch erinnerndem Geruch. Dieses Destillat bestand zu etwa 40—50% aus Thiophen, welches in einem Reinheitsgrad von etwa 95% herausdestilliert werden konnte. Außerdem waren etwa 10% tiefer sd. Fraktionen vorhanden, welche schon bei etwa 20° zu sd. begannen. Der Rest bestand aus höher sd. Anteilen, welche nur zum kleinen Teile, selbst im hohen Vakuum, ohne Zers. destilliert werden konnten, sondern sich dabei unter H_2S-Entw. zersetzten. Benzol und Schwefelkohlenstoff waren nicht in nachweisbaren Mengen darin enthalten. Eine bei 200° sd. Fraktion enthielt nach der Indopheninrk. ein Thiophenhomologes. Die am tiefsten sd. Fraktionen bedingen den penetranten Geruch, von welchem auch das Thiophen selbst nur mittels der Reinigung über die Quecksilberoxyacetatverb. befreit werden konnte. — Acetylen wird bei dieser Rk. schon bei der relativ niedrigen Temp. von 260—300° kondensiert. Daß hierbei Verunreinigungen des Pyrits katalytisch wirken, ist nicht anzunehmen, da nicht nur Markasit, sondern auch aus Schwefeleisen und Schwefel hergestellter künstlicher Pyrit analog wirkt. Schwefeleisen allein wirkt bei gleicher Temp. nicht oder nur in sehr geringem Maße kondensierend. Es ist deshalb anzunehmen, daß es der aus dem Pyrit stammende Schwefel ist, welcher kondensierend wirkt, und zwar erfolgt die Thiophenbildung wohl in der Weise, daß zuerst zwei Acetylene sich zu einem ungesättigten Rest —CH : CH · CH : CH— kondensieren, welcher dann mit Schwefel unter Ringschluß reagiert.

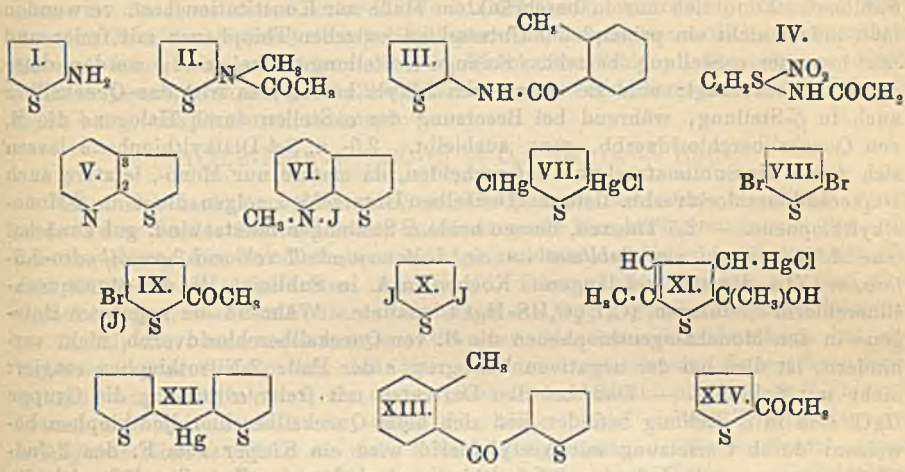
II. *Überführung homologer Butadiene in homologe Thiophene.* Von **Wilhelm Steinkopf.** Zur Herst. homologer Thiophene wurde, da homologe Acetylene schwer zugänglich sind, versucht, die in letzter Zeit leicht zugänglich gewordenen homologen Butadiene, wie Isopren, zu verwerten. — Bei 300—340°, wo die B. von Thiophen aus Acetylen sich leicht vollzieht, reagieren Isopren, bezw. 2,3-Dimethylbutadien mit Pyrit überhaupt nicht. Erst bei dunkler Rotglut entweicht H_2S, und es entstehen braune, leichtfl., nach schwefelhaltigen Nebenprodd. riechende Destillate, aus denen durch Fraktionieren die gewünschten Thiophenhomologen in sehr geringer Ausbeute erhalten werden konnten. Aus *Isopren* bildet sich so *3-Thiotolen*, C_5H_6S, identifiziert als *Monoquecksilberchlorid-3-thiotolen*, C_5H_6ClSHg, Krystalle (aus A. + W.) in alkoh. Lsg. mit wss. Sublimatlsg. u. Na-Acetat, aus *2,3-Dimethylbutadien* entsteht *3,4-Thioxen*, C_6H_8S. — Durch Überleiten eines Gemisches von Thiophen- und Alkoholdampf über auf 300—320° erhitzten Zinkstaub entstehen bis zu 320° sd. Kondensationsprodd., aus denen sich weder die gewünschten Äthylthiophene, noch sonst einheitliche Prodd. isolieren ließen.

III. *Über 2-Thiophenin.* Von **Wilhelm Steinkopf.** Das Verf. zur Darst. von *2-Thiophenin* (*Aminothiophen*) wurde vom Vf. in Gemeinschaft mit G. **Lützkendorf** wesentlich vereinfacht (vgl. DRP. 255394 u. 257462; C. **1913.** I. 476 und 1155). Es muß mit besonderen Vorsichtsmaßregeln unter dauerndem Ausschluß von Luft gearbeitet werden, um es in reinem Zustande zu erhalten. Es stellt eine schwach gelbliche Fl. von typischem Anilingeruch dar und hat ganz ähnlichen Kp. wie Anilin. Sauerstoff der Luft wirkt primär als polymerisationsbeschleunigender Katalysator, sekundär nimmt dann das Polymerisationsprod. Sauerstoff auf. — Die Konstitution des Thiophenins wurde auf folgende Weise erwiesen: Aus Acetanhydrid u. Thiophenin entsteht in Ä. das Acetylthiophenin oder Acetthiophenid. Nun entsteht nach RIMINI aus dem Oxim des Acetothienons durch die BECKMANNsche Umlagerung ein Körper, der nach RIMINI offenbar Acetylthiophenin ist. Da das Acetothienon sicher eine 2-Verb. ist (durch Oxydation kann man daraus zur 2-Thiophencarbonsäure kommen, deren Konstitution wieder durch ihre Darst. aus Lävulinsäure über das 2-Thiotolen feststeht), so muß auch dem Thiophenin die Formel eines *2-Aminothiophens* (I.) zukommen. Damit ist zugleich die Konstitution des Nitrothiophens, sowie aller aus dem Thiophenin durch Substitution in der Aminogruppe resultierenden Derivate bewiesen. — Ähnlich wie mit Acetanhydrid wurden mit anderen Säureanhydriden, bezw. -chloriden Thiophenide anderer SS. erhalten. Die *Thiophenide* sind schön krystallisierende, gegen Sauerstoff völlig unempfindliche Substanzen (Wrkg. der Acylgruppen wie bei den aromatischen Aminen). Die FF. der Thiophenide liegen höher als die der entsprechenden Anilinderivate (der des Acetthiophenids auffallend viel höher als der des Acetanilids), doch ist der Einfluß der Substituenten hier ein wesentlich anderer als bei den Aniliden. Der Buttersäurerest ruft bei den Thiopheniden eine geringere Schmelzpunktserniedrigung hervor als der Propionsäurerest, das o-Toluylsäurethiophenid schm. um 10° höher als das Benzthiophenid. Im Acetthiophenid läßt sich wie im Acetanilid das H-Atom der Aminogruppe durch Na ersetzen und das Natracetthiophenid liefert mit Alkyljodiden Alkylacetthiophenide. Die FF. dieser Verbb. liegen wesentlich tiefer als die der analogen Anilinderivate. Durch Verseifung der Alkylacetthiophenide unter besonderen Vorsichtsmaßregeln wurden *Methyl-* u. *Äthylthiophenin* als erste Vertreter alkylierter Thiophenine erhalten. Diese sind an der Luft fast ebenso empfindlich wie Thiophenin. — Behandelt man Acetthiophenid mit Stickoxyden, so erhält man nicht, wie beim Acetanilid, ein N-Nitrosoderivat, sondern einen grünen, swl. Körper, welcher sich in fast allen Lösungsmitteln beim Erwärmen sofort unter B. eines braunen Körpers zers. Jedenfalls liegt hier eine Kohlenstoffnitrosoverb. (ähnlich dem p-Nitrosoanilin, bezw. p-Nitrosoacetanilid) vor. Im Gegensatz zum Acetanilid

werden also im Acetthiophenid Kernwasserstoffatome leichter als solche der Aminogruppe durch salpetrige Säure substituiert. Dagegen verhält sich Thiophenin mit Bezug auf die Carbylaminreaktion und die SKRAUPsche Chinolinsynthese (vgl. Teil IV) wie ein typisches, primäres Amin. — Durch Nitrieren des 2-Acetthiophenids erhält man ein Gemisch zweier isomerer Nitro-2-acetthiophenide, welche durch fraktionierte Sublimation im hohen Vakuum voneinander getrennt werden können. Beide lösen sich leicht in verd. Alkalien, Soda u. NH_3, beide liefern bei weiterem Nitrieren das gleiche Dinitroacetthiophenid, welches ebenfalls in Alkalien l. ist. Die Konstitution dieser beiden Körper ist noch nicht ganz sicher.

2-Nitrothiophen; Darst. Man saugt Luft durch ein gerührtes Gemisch von Thiophen u. Acetanhydrid, gibt ein Gemisch von Acetanhydrid und rauch. HNO_3 (D. 1,52) zu und hält die Temp. bei 0—5°. — Zur Darst. von *Thiopheninchlorhydratzinnchlorid* erhitzt man 2-Nitrothiophen mit konz. wss. HCl auf 40—50°, gibt Zinn zu und hält die Temp. zwischen 40—45°; schwach gelbliche, kleine Krystalle; wird im H-Strom nach Zugabe von Ä. durch verd. NaOH in *2-Thiophenin*, C_4H_5N (I.) übergeführt; schwach gelbe, nach Anilin riechende Fl.; $Kp._{11}$ 77—79°; $Kp._1$ 61 bis 62°; mit Wasserdampf unter starker Zers. flüchtig; verkohlt beim Dest. unter Entw. von NH_3 und H_2S; Luftgegenwart bewirkt rasches Dunkelwerden unter B. einer spröden, glasigen M., welche ein bräunliches Pulver bildet, das bei 70—80° zu sintern beginnt u. bei höherer Temp. unter Gasentw. schm. — Das Thiophenin liefert mit W. und Chlorkohlensäureäthylester *2-Thienylurethan*, $C_7H_9O_2NS$; leichte Nadeln (aus Lg.); F. 52°. — *2-Acetthiophenid* (Acetylthiophenin), C_6H_7ONS; eine Lsg. von Thiopheninchlorhydratzinnchlorid in W. überschichtet man mit einem Gemisch von Acetanhydrid u. Ä. und gibt unter Kühlung Ätznatron zu; aus 2-Acetothienonoxim, gel. in Ä., mit PCl_5; Blättchen (aus W.); F. 161—162°; ll. in A. und Aceton, wl. in Ä., ll. in konz. HCl. — *2-Methylacetthiophenid*, C_7H_9ONS (II.); aus Acetthiophenid in Xylol mit Na-Draht bei 140—160° entsteht graues Natracetthiophenid, welches mit Jodmethyl bei 120—130° erwärmt wird; Blättchen (aus h. W.); F. 60°; $Kp._{13}$ 123,5—124,5°; ll. in A., Ä., Aceton, CS_2 und Bzl. und h. Lg.; ll. in konz. HCl; wird durch kurzes Kochen mit starkem Kali nicht verändert; liefert beim Erhitzen mit konz. HCl *2-Methylthiophenin*, C_5H_7NS; methylanilinähnlich riechende Fl.; $Kp._{15}$ 88—92°; wird an der Luft rot, braun und zähflüssig. — *2-Äthylacetthiophenid*, $C_8H_{11}ONS$; wie die Methylverb. riechende, schwach gelbliche Fl.; $Kp._{15}$ 122 bis 123°; l. in konz. HCl. — *2-Äthylthiophenin*, C_6H_9NS; farblose, basisch riechende Fl.; $Kp._{2-3}$ 85—89°; färbt sich an der Luft carminrot, dann braun unter Verharzung. — *2-Bromacetthiophenid*, C_6H_6ONBrS; aus Bromessigsäureanhydrid, gel. in Ä., mit Thiopheninchlorhydratzinnchlorid und 50%ig. NaOH; Krystalle (aus verd. A.); F. 160°; reizt zum Niesen; ll. in Aceton, wl. in k. Bzl. und Chlf., swl. in W. und Ä.; färbt sich über 160° grün. — *2-Propionthiophenid* (*2-Propionylthiophenin*), C_7H_9ONS; dargestellt mit Propionsäureanhydrid; Blättchen (aus W.); F. 110—110,5°; sll. in Aceton u. Chlf., ll. in Methylalkohol u. A., zll. in Ä. — *2-Butyrthiophenid* (*2-Butyrylthiophenin*), $C_8H_{11}ONS$; mit Buttersäureanhydrid dargestellt; Krystalle (aus verd. A.); F. 129,5°; zll. in Methylalkohol und A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. — *2-Isovalerthiophenid* (*2-Isovalerylthiophenin*), $C_9H_{13}ONS$; dargestellt mit Isovaleriansäureanhydrid; Blättchen (aus verd. A.); F. 130—131°; ll. in Methylalkohol, Chlf. und Aceton, zll. in Ä., swl. in W. — *2-Benzthiophenid* (*2-Benzoylthiophenin*), $C_{11}H_9ONS$; aus äth. Thiopheninlsg. und Benzoylchlorid; Nädelchen (aus verd. A.); F. 172—173°; ll. in Aceton, l. in Ä., unl. in W. — *2-o-Toluylsäurethiophenid*, $C_{12}H_{11}ONS$ (III.); dargestellt aus der Zinnchloridverb. mit o-Toluylsäurechlorid in Ä. und mit NaOH; Krystalle (aus A.); F. 184°; wl. in Chlf., Bzl. u. Ä. — *Nitro-2-acetthiophenide*, $C_6H_6O_3N_2S$ (IV.); aus Acetthiophenid, gel. in Essigsäureanhydrid, mit konz. HNO_3 und Essigsäureanhydrid bei 2—5° entsteht ein Gemisch

mehrer nitrierter Acetthiophenide; ein *tieferschmelzendes Nitro-2-acetthiophenid* bildet nach dem Sublimieren citronengelbe, elektrische Kryställchen vom F. 165,5—166,5°; ll. in Aceton und Chlf., wl. in Ä. und k. A., in h. W. mit intensiv gelber Farbe; ll. in verd. NaOH mit orangegelber Farbe, wl. in verd. NH_3 u. Sodalsg. mit gelber Farbe; das *höherschmelzende Nitroacetthiophenid* bildet bräunlichgelbe Kryställchen (aus h. W.) vom F. 222—223°; sll. in Aceton, wl. in Ä., l. in k. A., in h. W. mit gelber Farbe, ll. in verd. NaOH und NH_3 mit orangegelber Farbe. Die beiden Nitroverbb. gehen beim Eintragen in rauchende HNO_3 unter Kühlung über in ein *Dinitro-2-acetthiophenid*, $C_6H_5O_5N_3S = C_4HS(NH \cdot COCH_3)(NO_2)_2$; schwach gelbe bis gelborange Nädelchen (aus A.); F. 182°; ll. in Aceton, wl. in h. Chlf. und h. W. ll. in NH_3 und Soda mit orangegelber, in NaOH mit rotoranger Farbe.



IV. *Über Pyridino-2,3-thiophen.* Von **Wilhelm Steinkopf** u. **Georg Lützkendorf.** Bei der Übertragung der SKRAUPschen Chinolinsynthese auf das Thiophenin (in Form seines Zinnchloriddoppelsalzes), Einw. von Glycerin unter Anwendung von Nitrothiophen als Oxydationsmittel, wurde ein dem Chinolin im Geruch täuschend ähnlicher Körper erhalten, für welchen nur die Formel V. in Betracht kommt. Diese Verb. nennen die Vff., da der Name Thiochinolin schon für eine andere Verb. in Gebrauch ist, *Pyridino-2,3-thiophen* (vgl. V.). Auch die sonstigen Eigenschaften des Körpers (außer dem Geruch) stimmen mit den Eigenschaften des Chinolins vollkommen überein. Es bildet ein Jodmethylat, von dem bei der Nichtadditionsfähigkeit des Thiophens selbst gegenüber Halogenalkylen angenommen werden muß, daß das Methyljodid am Stickstoff angelagert ist (VI.). — *Pyridino-2,3-thiophen*, C_7H_5NS (V.); gelbliche, nach Chinolin riechende Fl.; mit Wasserdampf flüchtig. — Dipyridinothiophenkobaltchlorür, $CoCl_2 \cdot 2\,C_7H_5NS$; kornblumenblauer Nd. — Pikrat, $C_7H_5NS \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + C_2H_5OH$; grünlichgelbe Krystalle (aus Bzl.); zers. sich bei 100°; ll. in W. — Chromat, $(C_7H_5NS)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$; braunrote, in W. wl. Verb. — Jodmethylat, C_8H_8NJS (VI.); gelbe Blättchen (aus A.); F. 198,5°.

V. *Über Quecksilberchloridthiophene.* Von **Wilhelm Steinkopf** und **Martin Bauermeister.** Nach VOLHARD (LIEBIGS Ann. **267.** 176; C. **92.** I. 885) geben *Thiophene* mit zwei freien α-Stellungen bei der *Einw. von Sublimat* eine leichter l. Mono- u. eine unl. Diquecksilberchloridverb., solche mit nur einer freien α-Stellung nur eine Monoquecksilberchloridverb. Über die Stellung der zweiten Gruppe HgCl in den Diquecksilberchloridthiophenen war sicheres nicht bekannt, da auch die Konstitution des Dijodthiophens, in welches sich das Diquecksilberchloridthiophen

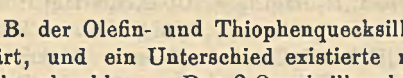
mit Jod überführen läßt, bis jetzt nicht feststand. Die Vff. konnten die 2,5-Stellung der beiden HgCl-Gruppen (vgl. VII.) dadurch nachweisen, daß sie durch Einwirkung von Brom auf Diquecksilberchloridthiophen ein Dibromthiophen erhielten, dessen Konstitution durch Überführung in 2,5-Bromacetothienon (IX.) als 2,5-Dibromverb. (VIII.) feststeht. Damit ist auch die Konstitution des *Dijodthiophens* (vgl. X.), sowie einer Reihe seiner Derivate, z. B. des *Jodacetothienons* (vgl. IX.) sichergestellt. — Um zu sehen, ob die obenerwähnte Regelmäßigkeit eine allgemeine ist, und wie insbesondere Thiophene mit zwei besetzten α-Stellungen sich bei der Einw. von Sublimat verhielten, wurden folgende Verbb. untersucht: 3,4-Thioxen, 2,5-Thioxen, 2-Phenylthiophen, 2-Nitrothiophen, 2-Chlorthiophen, 2,5-Dichlorthiophen, 2-Bromthiophen, 2,5-Dibromthiophen und 2-Jodthiophen. Die Resultate zeigen, daß die Sublimatreaktion sich nur in beschränktem Maße zur Konstitutionsbest. verwenden läßt, indem nicht ein prinzipieller Unterschied zwischen Thiophenen mit freier und mit besetzter α-Stellung besteht. Solange α-Stellungen frei sind, werden diese allerdings bevorzugt; sind sie aber durch Alkyle besetzt, so tritt das Quecksilber auch in β-Stellung, während bei Besetzung der α-Stellen durch Halogene die B. von Quecksilberchloridverbb. ganz ausbleibt. 2,5- u. 3,4-Dialkylthiophene lassen sich durch die Sublimatreaktion unterscheiden, da erstere nur Mono-, letztere auch Diquecksilberchloridverbb. liefern. Denselben Unterschied zeigen die α- u- β-Monoalkylthiophene. — 2,5-Thioxen, dessen beide α-Stellungen besetzt sind, gab zunächst eine *Additionsverb. von Sublimat an ein 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxydihydro-2,5-thioxen* (XI.), die sich bei längerem Kochen in A. in Sublimat, W. u. 3-Monoquecksilberchlorid-2,5-thioxen, $(CH_3)_2C_4HS \cdot HgCl$, spaltete. Während die negativen Halogene in den Monohalogenthiophenen die B. von Quecksilberchloridverbb. nicht verhindern, ist dies bei der negativen Nitrogruppe der Fall: 2-Nitrothiophen reagiert nicht mit Sublimat. — Daß bei den Derivaten mit freier α-Stellung die Gruppe HgCl sich in α-Stellung befindet, ließ sich beim Quecksilberchloridjodthiophen beweisen: durch Umsetzung mit Acetylchlorid wird ein Körper vom F. des 2-Jod-5-acetothienons, mit Jod aber 2,5-Jodthiophen erhalten. — Zuweilen läßt sich die Sublimatreaktion auch zur Prüfung der Reinheit von Thiophenderivaten verwenden, z. B. offenbart sich ein Gehalt des Chlorthiophens an Thiophen durch B. des in A. unl. Diquecksilberchloridthiophens und ein Gehalt des Dichlorthiophens an Monochlorthiophen durch B. von Quecksilberdichlorthiophen.

Die B. von Chlorquecksilberverbb. in der Thiophenreihe ist offenbar analog derjenigen bei den Olefinen, z. B. dem Äthylen. Bei beiden ist sie auf die ungesättigte Natur, d. h. auf die Anwesenheit freier Partialvalenzen, zurückzuführen. Außer dem Sublimatadditionsprod. an Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxen, welches dem Sublimatanlagerungsprod. an Äthanolquecksilberchlorid nach K. A. HOFMANN und SAND analog ist, sind nur die den Äthenquecksilbersalzen analogen Verbb. bekannt. Auch diese Verbb. sind, was bisher übersehen wurde, in Alkali löslich; sie brauchen aber zur Lsg. einen außerordentlich großen Überschuß an Alkali. Die Löslichkeit in Alkali dürfte aber wohl nicht auf einer Basenbildung im Sinne der HOFMANN-SANDschen Annahme, sondern auf einer Wasser-, bezw. Alkalianlagerung unter B. von den Äthanolquecksilbersalzen analogen Verbb. beruhen, in der Art, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der Äthenverb. einerseits und der Äthanolverb. andererseits besteht, der je nach der Menge des vorhandenen Alkalis nach der einen oder anderen Seite verschoben wird:

$$C_4H_3S \cdot HgCl + NaOH \rightleftharpoons C_4H_4S \cdot HgCl \cdot ONa.$$

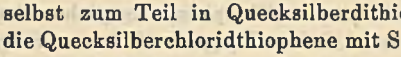
Dasselbe könnte auch bei den HOFMANN-SANDschen Äthenverbb. der Fall sein. Wahrscheinlich verläuft die B. der Thiophenquecksilberchloridverbb. überhaupt über solche den Äthanolverbb. analoge Prodd. (wie es ja beim 2,5-Thioxen

tatsächlich der Fall ist), die ihrerseits wahrscheinlich entsprechend der Annahme von HOFMANN u. SAND durch Hydrolyse der primären Sublimatanlagerungsprodd. entstehen. Diese Äthanolverbb. zerfallen aber leicht unter Anhydrisierung in die den Äthenverbb. analogen Quecksilberchloridthiophene und W.:



$$C_4H_4S + HgCl_2 \longrightarrow C_4H_4S \cdot HgCl_2 + H_2O \longrightarrow C_4H_4S \cdot HgCl \cdot OH \longrightarrow C_4H_3S \cdot HgCl + H_2O.$$

Damit wäre die B. der Olefin- und Thiophenquecksilberchloridverbb. in völlig gleicher Weise erklärt, und ein Unterschied existierte nur in der verschiedenen Beständigkeit der Äthanolverbb. — Das 2-Quecksilberchloridthiophen spaltet bei der Einw. von Natrium Sublimat ab und liefert *Quecksilberdithienyl*, welchem nach seiner B. die Konstitution einer 2,2-Verb. (XII.) zukommen muß. Mit NaJ setzt sich das Chlorid zu 2-Quecksilberjodidthiophen um, welches wesentlich unbeständiger ist und schon von selbst zum Teil in Quecksilberdithienyl übergeht. — Nach VOLHARD lassen sich die Quecksilberchloridthiophene mit Säurechloriden zu Thienylaryl-, bezw. -alkylketonen umsetzen:



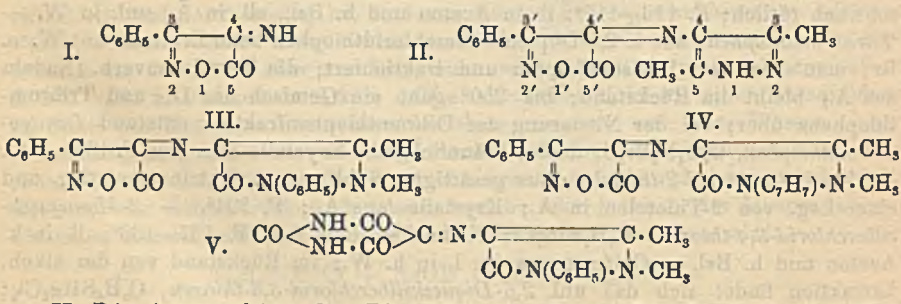
$$C_4H_3S \cdot HgCl + XCO \cdot Cl = C_4H_3S \cdot COX + HgCl_2.$$

Es müßte danach möglich sein, aus Thiophen, einem Säurechlorid und wenig (aber immer wieder freiwerdenden) Sublimat große Mengen Keton darzustellen. In der Tat gelang dies bei Thiophen und Acetylchlorid, wobei aber eine zweite Rk. zum Mitentstehen tiefgefärbter, unl. Prodd. führte. Diese zweite Rk. ließ sich zurückdrängen, wenn an Stelle von Sublimat ein wenig Quecksilberchloridthiophen als Katalysator verwendet wurde. Vor der Aluminiumchloridmethode hat die *Sublimatmethode* den Vorteil, daß man die dabei *entstehenden Ketone* ihrer Konstitution nach sofort kennt, da aus 2-Quecksilberchloridthiophenen nur 2-Thienylketone entstehen können. So wurde die bisher nicht sichere Konstitution des *o-Tolylthienylketons* (XIII.) als einer 2-Verb. festgestellt. — Weder Benzol-, noch o-Toluosulfochlorid reagieren, selbst bei ziemlich hoher Temp., mit Thiophen; p-Toluolsulfochlorid liefert damit einen gelben, amorphen Körper. — 2-*Monoquecksilberchloridthiophen*, C_4H_3SHgCl; Krystalle (aus Aceton besser als aus A.); schm. bei 182—183°, wird dann fest und schm. dann auch bei höherem Erhitzen nicht mehr; 3 g l. sich in 1200 ccm 4%ig. NaOH; liefert, gel. in h. Xylol, beim Schütteln und Sd. mit Na neben einem anderen Körper *2,2'-Quecksilberdithienyl*, $C_8H_6S_2Hg$ (XII.); Krystalle (aus Bzl.); F. 197°; zll. in k. Aceton und h. Chlf., wl. in h. A., unl. in W.; entsteht auch beim Schütteln der Acetonlsg. des Quecksilberchloridthiophens mit acetonischem NaJ; aus dem Filtrat scheidet W. das *2-Quecksilberjodidthiophen*, C_4H_3SJHg, aus; silberglänzende Blättchen (aus A.); färben sich schwach rötlich; F. 116—117°; ll. in Aceton und h. Bzl., zll. in Ä., unl. in W. — *Tetrabromthiophen;* aus k. 2,5-Diquecksilberchloridthiophen beim Erhitzen mit W. u. Br; man dest. mit Wasserdämpfen und fraktioniert; die Tetrabromverb. (Nadeln aus A.) bleibt im Rückstand; bis 250° geht ein Gemisch des Di- und Tribromthiophens über; bei der Nitrierung der Dibromthiophenfraktion entstand *Dinitrodibromthiophen*, $C_4O_4N_2Br_2S$; derbe, bräunlichgelbe Krystalle (aus A.); F. 139—140°. — *Quecksiberchlorid-2-thiotolen;* aus gesättigter Sublimatlsg., Natriumacetatlsg. und einer Lsg. von 2-Thiotolen in A.; Krystalle (aus A.); F. 204°. — *2-Monoquecksilberchlorid-3,4-thioxen*, C_6H_7SHgCl; Nädelchen (aus A.); F. 137—138°; ll. in k. Aceton und h. Bzl. u. Chlf.; spurweise l. in h. W.; im Rückstand von der alkoh. Extraktion findet sich das unl. *2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thioxen*, $C_6H_6SHg_2Cl_2$; ist bei 270° noch nicht geschm.

Sublimatdoppelverb. des Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxens, $C_6H_9OS \cdot HgCl \cdot HgCl_2$ (XI.); Krystalle (aus h. A.); F. 186—187°; ll. in h. Aceton, Chlf. und

Bzl., wl. in Ä.; aus der Mutterlauge scheidet sich bei Zusatz von W. das *3-Quecksilberchlorid-2,5-thioxen*, $C_6H_7SHgCl = (CH_3)_2C_4HS \cdot HgCl$, aus; seideglänzende Nadeln (aus A.); F. 156—157°; entsteht auch beim Kochen der Lsg. des Sublimatadditionsprod. vom F. 186—187° in wenig h. A.; ll. in Aceton, zll. in Ä. u. Bzl. — *Quecksilberchlorid-2-phenylthiophen*, $C_{10}H_7SHgCl = C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot HgCl$; fast weiße Blättchen (aus h. A.); schm. bei 234° nicht ganz scharf; wl. in h. Bzl. — *4-Quecksilberchlorid-2-chlorthiophen*, $C_4H_2SHgCl_2 = Cl \cdot C_4H_2S \cdot HgCl$; silberglänzende Blättchen (aus A.); F. 218—219°; ll. in Aceton, l. in h. Bzl. u. Toluol. — *4-Quecksilberchlorid-2-bromthiophen*, $C_4H_2BrSHgCl$; voluminöser, feinkrystalliner Nd. (aus A.); F. 225°; zll. in Aceton u. h. Bzl. u. Toluol, wl. in Ä. — *4-Quecksilberchlorid-2-jodthiophen*, $C_4H_2JS \cdot HgCl$; verfilzte Kryställchen (aus A.); sintern bei 215° und schm. bei 225° zu einer Fl. zusammen; sll. in h. Bzl. u. Aceton, wl. in h. Chlf.; geht mit Acetylchlorid bei 80—90° in 2-Jod-5-acetothienon, mit Jod und W. in 2,5-Dijodthiophen über. — *2-Acetothienon* (XIV.); aus Thiophen, Acetylchlorid u. Quecksilberchloridthiophen bei 65—90° nach 16 Stdn.; $Kp._{13}$ 91—92°. — *Phenyl-2-thienylketon* (vgl. XIII.); aus Thiophen, Benzoylchlorid und Quecksilberchloridthiophen bei 60—120°; Nadeln (aus verd. A.). — *o-Tolyl-2-thienylketon*, $C_{12}H_{10}OS$ (XIII.); dargestellt von W. Butkiewicz mittels o-Toluylsäurechlorid bei 70—120°; $Kp._{18}$ 180°; mit Wasserdampf flüchtig. — *p-Tolyl-2-thienylketon*, $C_{12}H_{10}OS$ (vgl. XIII.); mittels p-Toluylsäurechlorid bei 70—120° nach 10—11 Stdn.; Krystalle (aus verd. A.); F. 75—76°; $Kp._{13}$ 188—195°. — Oxim, $C_{12}H_{11}ONS$; ll. Krystalle (aus verd. A.); F. 77—78°. — *p-Nitrophenyl-2-thienylketon*, $C_{11}H_7O_3NS$ (vgl. XIII.); mittels p-Nitrobenzoylchlorid bei 105—125° dargestellt; gelbe Krystalle (aus verd. A.); F. 172—173°; ll. in h. Bzl., Chlf. und Lg. (Liebigs Ann. **403**. 1—72. 26/2. 1914. [13/11. 1913.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) Bloch.

A. Meyer, *Derivate des Phenylisoxazolons.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1911**. 1297; **1912**. II. 260; **1913**. I. 28. 1429; II. 689.) Nachzutragen ist folgendes: I. Kondensation des Phenylisoxazolons mit den aromatischen Aldehyden. *m-Oxybenzalphenylisoxazolon*, $C_{16}H_{11}O_3N$, blaßgelbe Nadeln, F. 197° unter Zers., l. in Alkalien mit gelber Farbe, die rasch verschwindet, um beim Ansäuern der Lsg. wieder zu erscheinen, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelorangegelber Farbe. — *Terephthalalphenylisoxazolon*, $C_{17}H_{11}O_3N$, dunkelgelbe, mkr. Nadeln aus sd. Xylol, zers. sich oberhalb 300°, wl. in h. Xylol, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe. Die freie Aldehydgruppe reagiert nicht mit Phenylhydrazin, vielmehr bewirkt letzteres eine Spaltung des Moleküls (vgl. S. 476). — *o-Vanillalphenylisoxazolon* bildet mit $SnCl_4$ ein dunkelgranatrotes, *Salicylalphenylisoxazolon* ein rotes, *Banzalindoxyl* (Baeyer) ein dunkelrotbraunes Additionsprod.



II. Die Azomethine des Phenylisoxazolons. Die durch Kondensation von Phenylisoxazolon mit den aromatischen Nitrosaminen entstehenden Azomethine betrachtet Vf. als Derivate des hypothetischen 4-Iminophenylisoxazolons (I.), in dem

das H-Atom der Iminogruppe durch eine Phenylaminogruppe substituiert ist. — *Dimethylaminophenylimino-4-phenylisoxazolon*, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, aus Phenylisoxazolon und Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung, violettschwarze Nadeln aus Aceton, F. 164—165° unter Zers., l. mit dunkelvioletter Farbe in Eg., wl. in A., zl. in Essigester, Aceton und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe, die unter Entw. von CO_2 und B. von Benzonitril rasch verschwindet. Färbt Seide in essigsaurem Bade in schmutzig violetten, wenig beständigen Tönen. — *Diäthylaminophenylimino-4-phenylisoxazolon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$, stahlgraue, prismatische, metallisch reflektierende Nadeln, F. 117° unter Zers., l. mit dunkelvioletter Farbe. — *Methyläthylaminophenylimino-4-phenylisoxazolon*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, violettschwarze, bläulich reflektierende Nadeln aus A., F. 143° unter Zers., l. in H_2SO_4 mit dunkelviolettroter Farbe. — *Phenylaminophenylimino-4-phenylisoxazolon*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, violettschwarze, grünlich reflektierende Nadeln aus A., F. 141—142° unter Zers., l. mit dunkelvioletter Farbe. — *Dimethylaminophenylimino-4-phenylisoxazolon* wird durch 20%ig. H_2SO_4 bei 40—45° in CO_2, Aminodimethylanilin und Benzonitril (s. o.) gespalten; das erwartete Ketophenylisoxazolon konnte nicht erhalten werden.

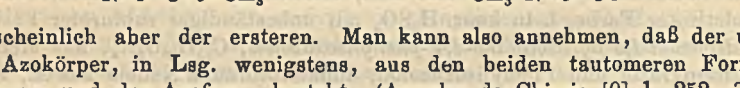
Dimethyl-3,5-pyrazolimino-4,4'-phenylisoxazolon, $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (II.), aus Nitrosodimethylpyrazol u. Phenylisoxazolon in A., zinnoberrote Nadeln aus A., zers. sich bei 140°, zl. in A. und Bzl., ll. in Ä., Aceton, Chlf. Die alkoh. Lsg. wird durch NH_3 oder Ätzalkali erst violett gefärbt, dann entfärbt. Konz. H_2SO_4 löst die Verb. mit dunkelroter Farbe, die auf Zusatz von W. oder beim gelinden Erwärmen unter Entw. von CO_2 u. Benzonitrilgeruch verschwindet. — *Phenyl-1-dimethyl-3,5-pyrazolimino-4,4'-phenylisoxazolon*, $C_{20}H_{16}O_2N_4$, aus Phenyl-1-dimethyl-3,5-nitroso-4-pyrazol und Phenylisoxazolon, hellorangebraune Nadeln aus Aceton, F. 157° unter Zers., wl. in A. und Bzl., leichter in Aceton und Eg., ll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe unter gleichzeitiger Zers., l. in Alkalien mit dunkelvioletter Farbe. — *Methyl-3-phenyl-5-pyrazolimino-4,4'-phenylisoxazolon*, $C_{19}H_{14}O_2N_4$, aus Methyl-3-phenyl-5-nitrosopyrazol und Phenylisoxazolon, hellrote Nadeln aus A. und Bzl., F. 99° unter Zers., wl. in A. und Bzl., leichter in Ä., Chlf., Aceton mit intensiv violettroter Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit unbeständiger rubinroter Farbe. — *Methyl-3-diphenyl-1,5-pyrazolimino-4,4'-phenylisoxazolon*, $C_{25}H_{18}O_2N_4$, aus Methyldiphenylnitrosopyrazol und Phenylisoxazolon, dunkelrotbraune Nadeln aus A., F. 143 bis 144° unter Zers., wl. in A., zll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl. mit intensiv violettroter Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe, die rasch in Orangegelb übergeht. — Diese Verbb. sind wenig beständig; die alkoh. Lsgg. entfärben sich allmählich unter B. von Benzonitril.

Antipyrylimino-4,4'-phenylisoxazolon, $C_{20}H_{16}O_3N_4$ (III.), aus Nitrosoantipyrin und Phenylisoxazolon, scharlachrote Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 147—148° unter Zers., swl. in Ä., ll. in Chlf. und Aceton, weniger in A. u. Bzl. mit intensiv roter Farbe, l. in konz. H_2SO_4 und HCl mit orangegelber Farbe, die in der Hitze verschwindet, l. in alkoh. Alkalilaugen mit purpurroter, fast augenblicklich in Gelb umschlagender Farbe. — *p-Tolylantipyrylimino-4,4'-phenylisoxazolon*, $C_{21}H_{18}O_3N_4$ (IV.), aus Nitroso-p-tolyldimethylpyrazolon und Phenylisoxazolon, F. 152° unter Zers., gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. — *Nitroso-p-tolyldimethylpyrazolon*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$, aus p-Tolypyrin und HNO_2 nach Knorr, hellblaues Pulver, gleicht dem Nitrosoantipyrin. — *Antipyrylureidindamin*, $C_{15}H_{13}O_4N_5$ (V.), aus Aminoantipyrin u. Alloxan, dunkelviolettes, mikrokrystallinisches, blau reflektierendes Pulver, verkohlt oberhalb 300°, fast unl. in den organischen Lösungsmitteln, l. in W. mit purpurroter Farbe, wird durch sd. W. zers., l. in Alkalien mit violettroter, in konz. H_2SO_4 u. HCl mit gelber, rasch verschwindender Farbe. Die Eigenschaften dieses Körpers liegen also zwischen denen der Purpursäure und einer Rubazonsäure.

III. Die gemischten Azokörper des Phenylisoxazolons. *Benzolazo-*

phenylisoxazolon, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, ll. in k. Chlf. und Essigester, weniger in Bzl. mit hellgelber Farbe, die durch Zusatz von H_2SO_4 in tief Orangegelb, durch einen solchen von Überchlorsäure oder Trichloressigsäure in Orangegelb verwandelt wird. Die Lsgg. in Na- oder K-Äthylat lassen beim Erkalten die dunkelgelben Alkalisalze auskrystallisieren. Aus den alkal. Lsgg. des Farbstoffs wird dieser durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. — *o-Nitro-p-toluolazophenylisoxazolon*, $C_{16}H_{12}O_4N_4$, hellgelbe Nadeln aus Eg., zers. sich bei 205—206°; die alkal. Lsg. ist braun. — *m-Nitro-p-toluolazophenylisoxazolon*, dunkelorangegelbe, sehr hygroskopische Nadeln, F. 213—215° unter Zers., wl. in k. Eg. — *Pseudocumolazophenylisoxazolon*, $C_{18}H_{17}O_3N_3$, kommt in einer roten und einer orangegelben Form vor. Krystallisiert aus A. + Bzl. in beiden Formen, die sich durch h. Eg. oder h. Bzl., in welchem die roten Krystalle swl. sind, trennen lassen. Die gelbe Modifikation geht durch Erhitzen auf 160° in die rote, letztere durch Auflösen in alkoh. Kalilauge und Neutralisieren der Lsg. durch eine S. in die gelbe Modifikation über. Die roten Nadeln schm. bei 215—216°. — *Ditolyldisazobisphenylisoxazolon*, $C_{33}H_{24}O_4N_6$, aus o-Tolidin, carminrote Krystalle, gleicht dem Diphenyldisazobisphenylisoxazolon. — *Dimethoxydiphenyldisazobisphenylisoxazolon*, $C_{32}H_{24}O_6N_8$, aus Dianisidin u. Phenylisoxazolon, violettrote Krystalle, swl. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit bläulichvioletter Farbe.

IV. Über die Konstitution der Azokörper des Phenylisoxazolons. Bei der Methylierung des *Benzolazophenylisoxazolons* durch Diazomethan in äth. Lsg. entstehen gleichzeitig zwei isomere Methyläther, von denen der eine mit dem *α-Methylphenylhydrazon des Phenylisoxazolons*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, F. 148°, identisch ist. Der zweite *Methyläther*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, bildet blaßgelbe Nadeln, F. 88°, leichter l. in den üblichen Lösungsmitteln, als das erstere Isomere, entspricht einer der beiden folgenden Formeln:



wahrscheinlich aber der ersteren. Man kann also annehmen, daß der ursprüngliche Azokörper, in Lsg. wenigstens, aus den beiden tautomeren Formen, der Hydrazon- und der Azoform, besteht. (Annales de Chimie [9] 1. 252—331. März und April.) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer und **Hans Tropsch**, *Über Derivate der Lutidinsäure und das α,γ-Diaminopyridin. III. Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe.* (Vgl. MEYER, STAFFEN, Monatshefte f. Chemie **34**. 517; C. **1913**. I. 1821.) Durch Modifikation des Verf. von WEIDEL u. HERZIG (Monatshefte f. Chemie **1**. 4) ließ sich die *Darst. der Lutidinsäure* vereinfachen und die Reinheit des erhältlichen Prod. erheblich steigern. Das Ausgangsmaterial, das technisch zur Reinigung des Rohanthracens verwendete „Hochpyridin", wird zunächst durch mehrtägiges Stehen über festem KOH gut getrocknet, wobei sich auch reichliche Mengen dunkler Schmieren abscheiden; aus 10 l Hochpyridin wurden dann durch 8-malige Fraktionierung 0,7 l vom Kp. 156—158° und 0,5 l vom Kp. 158—160° erhalten, die bei der Oxydation gleiche Resultate ergaben. Hauptbestandteil des Gemisches ist *α,γ-Lutidin*, doch wurden bei der Oxydation auch erhebliche Mengen der *α,β'*-Pyridindicarbonsäure erhalten. Man läßt in die auf 60—70° erwärmte Lsg. von 900 g $KMnO_4$ in 14 l W. 150 g Lutidin fließen, kocht, nachdem die Rk. sich gemäßigt hat, bis zum Verschwinden der Permanganatfärbung (2—3 Stdn.), trennt vom Braunstein, setzt eine dem in der Lsg. enthaltenen K entspr. Menge H_2SO_4 zu, wobei meist Isocinchomeronsäure ausfällt, fällt dann K_2SO_4 mit 96%ig. A. aus u. kocht den Ein-

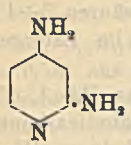
dampfrückstand des Filtrats mit W., wobei *Isocinchomeronsäure* u. Isonicotinsäure zurückbleiben; das Filtrat kocht man mit Bleiweiß, filtriert h., kocht die zurückbleibenden Salze der Pyridincarbonsäure wiederholt mit W. aus u. entfernt dadurch möglichst gründlich die mitgerissenen Bleisalze der Monocarbonsäuren, deren völlige Abwesenheit für die Isolierung der *Lutidinsäure* notwendig ist. Die gereinigten Bleisalze werden durch Kochen mit HCl zerlegt. — Eine vollständige Trennung der beiden Pyridindicarbonsäuren erreicht man durch Überführung in die Methylester, da der Isocinchomeronsäureester in k. CH_3OH nahezu unl., der Lutidinsäureester sll. ist. Man kocht je 40 g der trocknen Dicarbonsäuren 3—4 Stdn. mit 160 g konz. H_2SO_4 und 160 g absol. CH_3OH; Ausbeute im Estergemisch 85—90 %.

Lutidinsäuredimethylester, $C_9H_9O_4N$, geruchlose Nadeln (aus PAe.), F. 58°, schmeckt intensiv bitter, chininartig (die Ester der übrigen Pyridindicarbonsäuren sind geschmacklos); ll. in w. Alkoholen, Aceton, Ä. und Chlf., l. in w. W., PAe. und Bzl. Die methylalkoh. Lsg. gibt mit $FeSO_4$ die violettrote Färbung der S.; die Rk. beruht nicht auf Verseifung, da die Färbung beim Abdunsten des CH_3OH oder Verd. mit W. verschwindet. Der Ester wurde auch mittels Thionylchlorid über das Chlorid, ferner über Uvitoninsäure, resp. Picolincarbonsäure dargestellt. — Bei Verseifung des Esters mit Alkali erhält man nicht leicht aschefreie Prodd.; man kocht zur Darst. von *Lutidinsäure*, $C_7H_5O_4N$, 4 Stdn. mit 2-n. HCl. Perlmutterglänzende Blättchen (aus W.) mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht, F. 248 bis 250°; bei Zimmertemp. lösen 100 ccm W. 0,45 g der wasserfreien S. Die nicht sorgfältig gereinigte S. gibt in wss. Lsg. mit Ferrosalzen eine intensiv blutrote, die reine S. eine sehr viel schwächere, gelbrote Färbung; in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. tritt intensive violettrote Färbung auf. Auch bei den anderen α-substituierten Pyridinderivaten, welche die SKRAUPsche Rk. zeigen, ist die Färbung in alkoh. Lsg. viel stärker, und der Farbton gegen Violett verschoben; man gibt bei Ausführung der Rk. am besten zur alkoh. Lsg. der S. ein Kryställchen MOHRsches Salz. — PCl_5 wirkt auf Lutidinsäure kernchlorierend, so daß das Prod. von VOIGT (LIEBIGS Ann. **228**. 54), welches von den Vff. nicht in reiner Form erhalten werden konnte, sehr wahrscheinlich als Chlorlutidinsäure anzusprechen ist. — *Lutidinsäurechlorid*, $C_7H_3O_2NCl_2$, wird glatt durch 6—8-stdg. Kochen der S. mit Thionylchlorid erhalten; eigentümlich, nicht unangenehm riechende Nadeln, F. 54—56°, ll. in k. Bzl., schwerer in PAe.; ziemlich beständig gegen W., durch Sodalsg. erst beim Erwärmen verseift.

Durch 12-stdg. Einw. von konz. NH_3 auf den Dimethylester bei Zimmertemp. erhält man *Lutidinsäurediamid*, $C_7H_7O_2N_3$, in fast quantitativer Ausbeute; seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 254—255°, l. in w. Amylalkohol u. Nitrobenzol, unl. in den gebräuchlichen Mitteln. — *Lutidinsäuredihydrazid*, $C_7H_9O_2N_5$, aus dem Dimethylester u. Hydrazinhydrat in A. (24 Stdn.); Nädelchen (aus verd. A.), F. bei raschem Erhitzen 256° unter Zers., unl. in CH_3OH und A., ll. in h. W., reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. — *Dibenzallutidinsäuredihydrazid*, $C_{21}H_{17}O_2N_5$, aus dem Hydrazid in W. mit Benzaldehyd; weiße Kryställchen (aus wss. A.), F. 233°, unl. in W., l. in w. A., Chlf. und Eg. — Analog entsteht *Di-o-chlorbenzallutidinsäuredihydrazid*, $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2$; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 274°, unl. in den meisten Mitteln. — *Divanillallutidinsäuredihydrazid*, $C_{23}H_{21}O_6N_5$, aus dem Hydrazid u. Vanillin in sd. W.; amorph, färbt sich gegen 150° unter Sintern orange, F. 260°; unl. in den meisten Mitteln, l. in h. Eg. und Nitrobenzol. Färbt sich mit HCl intensiv rot; bei Zusatz von NH_3 tritt zunächst Entfärbung, dann wieder intensive Rotfärbung ein. — *Lutidinsäurediazid*, $C_7H_3O_2N_7$, aus dem Hydrazid in verd. k. HCl mit KNO_2; Krystalle (aus Ä.), zers. sich bei raschem Erhitzen bei 98°, färbt sich am Licht rot; nicht merklich flüchtig, doch reizt der Staub die

Nasenschleimhaut sehr heftig. — *α,γ-Diäthylurethylpyridin*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$, aus dem Azid bei 3—4-stdg. Kochen mit absol. A.; weiße Nadeln (aus 80%ig. A.), F. 170°, ll. in h. A., unl. in W.

Beim Kochen des *α,γ*-Diäthylurethylpyridins mit konz. HJ entsteht Diaminopyridinjodhydrat, das indes nicht rein erhalten werden konnte. Besser verseift man das Urethan mit sd. alkoh.-wss. KOH, zerlegt das Reaktionsprod., wahrscheinlich ein Carbamat, mit HCl, macht sofort wieder mit festem KOH alkal., rührt in den nach möglichster Konz. der Lsg. auf dem Wasserbad erhaltenen Krystallbrei gebrannten Gips ein u. extrahiert die trockne M. mit Bzl.; Ausbeute an *α,γ-Diaminopyridin*, $C_5H_7N_3$ (Formel nebenst.) bis 70%. Die Base bildet farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 107°, ll. in den meisten organ. Mitteln, wl. in Bzl., unl. in PAe., l. in ⅔ Tln. W. bei Zimmertemp., zerfließt an feuchter Luft; mit Methylorange scharf als einsäurige Base titrierbar; ist im Gegensatz zu dem gegen Licht und Luft unbeständigen *α,β'*-Diaminopyridin sehr beständig und wie die übrigen m-Diaminopyridine monatelang haltbar. Zeigt die Carbylaminreaktion ganz schwach; FEHLINGsche Lsg. wird nicht, ammoniakalische Silberlsg. erst beim Kochen reduziert, mit Schwermetallsalzen entstehen Ndd. — $(C_5H_7N_3)\cdot 2HBr$, hygroskopische Nadeln, F. unscharf 145—175°, sll. in A.; durch Titration mit Phenolphthalein ist nur die einem Äquivalent entspr. Menge HBr nachweisbar. — $(C_5H_7N_3)_2\cdot H_2PtCl_6$, goldgelbe Nadeln, F. 224° unter Zers.; kryst. aus W. in orangeroten Nadeln. — $(C_5H_7N_3)\cdot HAuCl_4$, rotbraune Nadeln (aus w. W.), F. 183° unter Zers., sll. in CH_3OH u. A., zers. sich leicht mit h. W. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, aus der Base mit KOH u. Benzoylchlorid; farblose Nadeln (aus A.), F. 191—192°, fast unl. in W., ll. in h. A. und k. Aceton. (Monatshefte f. Chemie **35**. 189—206. 28/2. 1914. [11/12.* 1913.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.



Hans Meyer und **Hans Tropsch**, *Über Dinicotinsäure und deren Abbau zu β,β'-Diaminopyridin und über das α,α'-Diaminopyridin. IV. Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe.* (Vgl. vorst. Ref.) Dihydrolutidindicarbonsäureester wird nach SCHIFF und PROSIO (Gazz. chim. ital. **25**. II. 70) aus Acetessigester, Formaldehyd und alkoh. NH_3 in einer Ausbeute von 90—95% erhalten; die Oxydation zum *Lutidindicarbonsäureester* erfolgt vorteilhaft durch Erhitzen von je 40 g mit einer Mischung von 50 g 20%ig. HNO_3 und 14 g konz. H_2SO_4 nach AMOS (Diss., Heidelberg 1902); Ausbeute 70—75%. Zur Pyridintetracarbonsäure oxydiert man die nach Verseifung des Esters mit alkoh. KOH erhaltene, mit HNO_3 neutralisierte Lsg. durch 6—8-stdg. Kochen mit $KMnO_4$; durch 3-stdg. Kochen mit Eg. wird die Tetracarbonsäure quantitativ in *β,β'*-Dicarbonsäure verwandelt. — *β,β'-Pyridindicarbonsäure* (*Dinicotinsäure*) hat F. 320° (unkorr.; rein aus dem Ester durch Wiederverseifung); swl. auch in h. W. — Mit $CH_3OH + H_2SO_4$ entsteht der Dimethylester, $C_9H_9O_4N$; lange Nadeln (aus w. W.), F. 84—85°, sll. in A., Ä., Chlf., Aceton, CS_2, Bzl., wl. in PAe. und W.

Dinicotinsäuredihydrazid, aus dem Ester mit Hydrazinhydrat, ist aus keinem Mittel krystallisiert zu erhalten; ll. in W., wl. in A., reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. Gibt beim Kochen mit Aceton ein *Kondensationsprod.* $C_{13}H_{17}O_2N_5$, Nadeln (aus Aceton), F. 230—232°, ll. in W. u. A., wl. in Aceton. — *Dinicotinsäurediazid*, wie das Lutidinsäurediazid erhalten, farblose Blättchen (aus absol. Ä.; auch aus h. absol. A. umkrystallisierbar), F. 83°, anscheinend unzers., zers. sich erst bei weiterem Erhitzen allmählich; rasches Erhitzen bewirkt heftige Explosion. — Durch Kochen des Diazids mit absol. A. erhält man *β,β'-Diäthylurethylpyridin*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$; Krystalle (aus verd. A.), F. 179—181° unter Zers., wl.

in W. und Bzl., ll. in A. und Aceton. — Die Darst. von *β,β'-Diaminopyridin*, $C_5H_7N_3$ (Formel nebenst.), erfolgt wie beim *α,γ*-Isomeren durch alkal. Verseifung, Trocknung u. Extraktion mit Bzl. (vgl. vorst. Ref.); farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 110—111°, wl. in Bzl., unl. in PAe., ll. in den meisten übrigen organ. Mitteln; an feuchter Luft zerfließlich, sonst beständig. Die wss. Lsg. reagiert stark alkal.; mit Methylorange läßt es sich als einsäurige Base titrieren, doch ist der Umschlag in Rot nicht so scharf wie beim *α,γ*-Diaminopyridin. Gibt eine ganz schwache Carbylaminrk.; FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert, wohl aber ammoniakal. Silberlsg. — Chlorhydrat, Nadeln, sll. in W. — $C_5H_7N_3 \cdot 2HBr$, große, glänzende Prismen, F. 275° unter Zers.; fast unl. in konz. HBr. Mit Phenolphthalein ist der gesamte Säuregehalt titrierbar. — $(C_5H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbiger, mikrokrystallinischer Nd., färbt sich gegen 220° schwarz, zers. sich allmählich bei höherer Temp. — Goldchlorwasserstoffsäure wird durch *β,β'*-Diaminopyridin schon in der Kälte reduziert. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, aus der Base mit Benzoylchlorid und Lauge, Nadeln (aus A.), F. 211—212° unter Zers.

Durch alkal. Verseifung des entspr. Urethans läßt sich auch *α,α'-Diaminopyridin*, $C_5H_7N_3$, gut darstellen; glänzende, farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 119 bis 120°, unl. in PAe., wl. in Bzl., ll. in den meisten übrigen organ. Mitteln schon in der Kälte; die Löslichkeit in W. ist geringer als die der *α,γ*- u. *β,β'*-Isomeren. — $(C_5H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangerote Nadeln, schwärzt sich bei 180—190°, zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schm.; in kleinen Mengen umkrystallisierbar. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, aus der Base in W. mit Benzoylchlorid und Lauge; Nadeln (aus verd. A.), F. 176°. — Die Basizität der Pyridindiamine ist sehr von der Stellung der Aminogruppen zum Kernstickstoff abhängig; doch sind sie durchweg viel stärkere Basen als die Phenylendiamine. (Monatshefte f. Chemie **35**. 207—17. 28/2. 1914. [11/12. 1913.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

George Clarke, *Phytin und Phytinsäure.* Zur Darst. von *Phytin* wird ein Gemisch der Samen von Brassica juncea u. Brassica campestris mittels Petroleum entfettet u. mit 4,5%ig. Essigsäure extrahiert; die saure Lsg. wird zwecks Koagulierung der Proteine aufgekocht u. kochend mit NH_3 alkal. gemacht, wobei Phytin und anorganische Phosphate gefällt werden; aus diesem Gemisch wird Phytin durch Kochen der Lsg. in 8%ig. Essigsäure als weißes, amorphes Pulver, unl. in W., ll. in sehr verd. Mineralsäuren, l. in k., wl. in h., verd. Essigsäure, erhalten; es hat die Zus. $C_{12}H_{22}O_{44}P_{10}Ca_7M$ und zerfällt bei 10-stdg. Erhitzen mit 30%ig. H_2SO_4 auf 130° in *Inosit* und H_3PO_4. Phytin dürfte ein komplexes Calciummagnesiumsalz einer Inositphosphorsäure, *Phytinsäure*, und der Phosphorsäure sein, denn wenn man seine S. über das Pb- und Cu-Salz freimacht, erhält man aus der amorphen, in W., A. sll. S. ein *Strychninsalz der Phytinsäure*, $2C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_6H_8O_2(HPO_4)_3$ (?), wasserhaltige, farblose Nadeln aus W., F. 203—204° (unkorr.), wl. in W., und saures Strychninphosphat, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$; die Phosphorsäure wurde noch als Benzylaminsalz, $C_7H_9N \cdot H_3PO_4$, und l-Menthylaminsalz, $C_{10}H_{21}N \cdot H_3PO_4$, nachgewiesen. Beim Erhitzen mit 30%ig. H_2SO_4 wird auch Phytinsäure in Inosit und H_3PO_4 zerlegt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 535—45. März. Indien. United Provinces. Department of Agriculture. Chem. Lab.) FRANZ.

Gertrud Woker, *Ein Beitrag zur Theorie der Oxydationsfermente. Über „Peroxydase" und „Katalase". Reaktionen des Formaldehyds und Acetaldehyds.* Über

den inneren *Zusammenhang der als Peroxydase, Katalase und Reduktase* bezeichneten Fermente hat die Verfasserin die folgende Auffassung (vgl. auch Ztschr. f. allg. Physiologie 16. 340), welche dem fast immer gemeinsamen V. dieser Fermente, die auch dem Antagonismus von Peroxydase u. Katalase gerecht zu werden versucht: 1. Die drei verschiedenartigen „Fermentwrkgg.", welche als Sauerstoffübertragung in Ggw. von Wasserstoffperoxyd (Bläuung von Benzidin u. Oxydation anderer Chromogene zum Farbstoff), als Zerlegung von Wasserstoffperoxyd zu H_2O und O und als Reduktion von Farbstofflsgg. (Methylenblau, Indigosulfosäure) bei pflanzlichen und tierischen Säften beobachtet werden, sind an ein und denselben Träger gebunden, welcher identisch ist mit der *Oxygenase* von CHODAT u. BACH. Es würde sich also bei jenen ungleichartigen Wrkgg. nur um verschiedene Rkk. der nämlichen Substanz handeln, und zwar wird vorausgesetzt, daß diese letztere den Charakter eines Aldehyds hat. — 2. Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf den fraglichen Aldehyd bildet sich unter allen Umständen zunächst in Übereinstimmung mit der Auffassung von CHODAT u. BACH ein Peroxyd von der Konstitution der sekundären Peroxyde im Sinne ENGLERS: R·CH(OH)·O·OH. — 3. Dieses Peroxyd ist zweier verschiedener Umsetzungen fähig: a) es kann sich mit dem vorhandenen überschüssigen Wasserstoffperoxyd unter Entw. von O umsetzen (Katalaserk.); b) es kann O auf eine oxydable Substanz übertragen; ist diese ein Chromogen, so tritt Farbstoffbildung auf (Peroxydaserk.); c) ist gleichzeitig ein Überschuß von Wasserstoffperoxyd und ein Chromogen zugegen, so finden im allgemeinen beide Rkk. gleichzeitig statt; Zerlegung von H_2O_2 und Bläuung von Benzidin, Guajactinktur etc. können dann nebeneinander beobachtet werden; d) der simultane Verlauf der beiden Rkk. des nämlichen Peroxyds R·CH(OH)·O·OH ist gleichbedeutend mit einer Konkurrenz der Wasserstoffperoxydzerlegung und der Sauerstoffübertragung, denn beide Rkk. verbrauchen das nämliche Ausgangsmaterial in irreversibler Umwandlung; e) da bei gleichzeitigem Verlauf zweier um das nämliche Ausgangsmaterial konkurrierender Rkk. diejenige obsiegt, welche die raschere ist, so tritt mehr die Katalase- u. mehr die Peroxydasewrkg. in den Vordergrund, je nachdem die Wasserstoffperoxydzerlegung oder die Sauerstoffübertragung in irgend einem Falle günstigere Bedingungen für ihren Verlauf vorfindet. Die in einem pflanzlichen oder tierischen Saft (oder daraus hergestellten Anteilen von fermentativer Wirksamkeit) vorliegenden Bedingungen, d. h. im wesentlichen der Gehalt an aktivierenden oder hemmenden Begleitstoffen der beiden Rkk., können so beschaffen sein, daß sich das Verhältnis, in welchem die Geschwindigkeit der Katalase- und der Peroxydaserk. zueinander stehen, ganz zugunsten der Katalase- oder auch der Peroxydaserk. verschiebt. Diese Grenzfälle entsprechen einer reinen Katalase- oder reinen Peroxydasewrkg., u. bei der Unters. eines solchen Saftes gewinnt man den Eindruck, daß nur Katalase oder nur Peroxydase vorhanden sei. — 4. Ist kein Wasserstoffperoxyd zugegen und der Luftsauerstoff sorgfältig abgesperrt, so kommt das Sauerstoffbedürfnis des Aldehyds dadurch zum Ausdruck, daß gleichzeitig anwesenden, disponiblen Sauerstoff enthaltenden Körpern Sauerstoff entzogen wird; ist der reduktionsfähige Körper ein Farbstoff, so tritt Reduktion zur Leukobase ein (Reduktasewrkg.).

Es werden dann experimentelle Beweise für diese Auffassung beigebracht. Bei Verss. von **Otto Begemann** wurde hinsichtlich der Identität von Katalase u. Peroxydase in Pflanzensäften gefunden, daß bei der Erwärmung von wss. Pflanzenextrakten die Wrkg. der beiden Fermente bei der nämlichen Temp. (78—80°) erlischt. Bei normalen, im Dunkeln und unter verschiedenfarbigem Licht gezogenen Maiskeimlingen gingen Peroxydase- u. Katalasegehalt fast immer parallel. Durch Dialyse änderte sich das gegenseitige Verhältnis von Katalase u. Peroxydase nicht. Bei Pilzsäften, den einzigen Materialien, bei denen keine Peroxydaserk. nachweis-

bar war, verlief die Katalasewrkg. im Gegensatz zu den mit Auszügen anderer Pflanzen gleichzeitig angesetzten Verss. äußerst stürmisch. Die Peroxydaserk. fällt um so schwächer aus, je länger das Pflanzenextrakt vor Ausführung des Vers. (Benzidinrk.) mit Wasserstoffperoxyd in Berührung steht.

Gemeinsam mit **Julius Briesenmeister** wurde im Zusammenhang mit der Vorstellung, daß das fermentative Grundprinzip der drei in Frage kommenden Wrkgg. von Aldehydnatur ist, versucht, ob Aldehyde außer ihrer reduzierenden (Reduktase-) Wrkg. auch *Katalase- und Peroxydasefunktionen* ausüben können. Das ist tatsächlich der Fall. *Formaldehyd* liefert, mit H_2O_2 u. Benzidin (je 1 Tropfen) auf Filtrierpapier zusammengebracht, sowie beim Überschichten eines Guajactinktur-Terpentinölgemisches, eine Blaufärbung, deren Intensität u. Eintritt von der Formaldehydkonz. abhängig ist; bei sehr starker Konz. kann die Oxydationswrkg. so intensiv werden, daß sofortige Weiteroxydation des Benzidinblaues stattfindet (nach dem Verf. von WOKER u. BEGEMANN der *Best. der Peroxydasen* in Pflanzensäften u. im Blut: 0,05 ccm der Formaldehydverdünnung (38%ig. auf das 100—400-fache) auf Filtrierpapier, sodann hierzu 1 Tropfen 4%ig. alkoh. Benzidinlsg. u. dann 1 Tropfen 3%ig. H_2O_2 aus Perhydrol). Mit der Abkürzung des zeitlichen Eintrittes nimmt zugleich die Intensität der Blaufärbung mit steigender Konzentration zu, wie bei natürlichen Peroxydasen, weshalb sich Formaldehydlsgg. als Testlsgg. bei der quantitativen Feststellung des Peroxydasewirkungsgrades verwenden lassen. — Wird zur Katalaseprüfung Formaldehyd mit Wasserstoffperoxyd in einem Gärungsröhrchen während einiger Tage sich selbst überlassen, so ist nach dieser Zeit zum Unterschied vom Kontrollvers. mit Wasserstoffperoxyd allein fast der ganze längere Schenkel mit Gas gefüllt. — Der *Acetaldehyd* verhält sich dem Formaldehyd in bezug auf die Peroxydaserk. mit Benzidin und die schwankendere Katalaserk. ähnlich. — Der *Benzaldehyd* gibt nur nach mehrmaliger Fraktionierung in Ggw. von H_2O_2 eine schöne Blaufärbung; gestandener Benzaldehyd gibt dagegen infolge seines Gehaltes an Peroxyden schon für sich allein eine Bläuung des Benzidins, zeigt also die Rkk. der „Direktoxydase", welche ohne die Ggw. von H_2O_2 etc. Sauerstoffübertragung veranlaßt; Zusatz von H_2O_2 wirkt hier wohl infolge der raschen gegenseitigen Umsetzung der beiden Peroxyde im Gegenteil zerstörend. Eine Katalaserk. konnte beim Benzaldehyd nicht nachgewiesen werden, vielmehr wirkt der Aldehyd konservierend auf Wasserstoffperoxyd. — Die Prüfung von Traubenzucker und aromatischen Oxyaldehyden auf eine Peroxydaserk. war ohne Erfolg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1024—29. 28/3. [2/3.] Inst. f. physik.-chem. Biologie, Univ. Bern.) BLOCH.

L. Petri, *Über die anatomisch-physiologischen Eigenschaften junger Kastanienzweige, die von der Schwarzkrankheit befallen sind.* Die sogenannte Schwarzkrankheit der Kastanien wird durch den Pilz Coryneum modonium Griff. et Maubl. bewirkt und kennzeichnet sich durch schnelles Absterben der befallenen Äste, begleitet durch frühzeitiges Vergilben der Blätter. Vergleichende Rkk. auf Gerbstoffe ergaben, daß die befallenen Äste mehr Gallussäure enthalten als die gesunden. Der Aschengehalt beträgt bei den gesunden Teilen 3,95—5,17% der Trockensubstanz mit 1,43% Löslichem, bei den kranken Teilen 3,05—3,62% mit 0,91% Löslichem, u. zwar liegt die Differenz im Zurückgehen des Gehaltes an SO_4 und K_2O, der Gehalt an MgO ist bei kranken Teilen erhöht, während CaO zurückgeht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 363—69. 1/3.) GRIMME.

Edmond Rosé, *Untersuchung des Gasaustausches und der Schwankungen der Zucker und Glucoside im Verlaufe der Bildung der Anthocyanfarbstoffe in den Blüten von Coboea scandens.* Die Unterss. wurden an gefärbten und weißen Blüten

von Coboea scandens in 4 verschiedenen Entwicklungsperioden angestellt. Die Ergebnisse, welche eine Bestätigung der Befunde von RAOUL COMBES über die Beziehungen zwischen den Kohlenhydraten der Blätter und der B. der Anthocyanfarbstoffe in denselben bildet, lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die B. des Anthocyans, einer Verb. von Glucosidcharakter, steht in Wechselbeziehung zum Auftreten der Glucoside in der Blüte. Man kann also annehmen, daß sich das Anthocyan nicht auf Kosten der präexistierenden Glucoside bildet, sondern aus seinen einzelnen Bruchstücken aufgebaut wird, und daß seiner B. die Gesamtmenge der in der Blüte existierenden Glucoside zuzuschreiben ist. Der B. des Anthocyans geht eine Anhäufung der Zucker voraus; sie ist begleitet von einer Abnahme dieser Zucker. Die Farbstoffbildung scheint demnach zu den Kohlenhydraten in einem Abhängigkeitsverhältnis zu stehen. Zur Zeit der B. der Anthocyane fixiert das Gewebe, wenn die Blüten dem Licht ausgesetzt werden, in beträchtlichem Maße Sauerstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 955—58. [30/3.*].) DÜSTERB.

Marcel Belin, *Über die Wirkung oxydierender Substanzen auf die Toxine in vivo.* Die in den früheren Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1848; C. **1913**. II. 791) erhaltenen günstigen Resultate bei der Behandlung von Infektionskrankheiten durch subcutane und intravenöse Injektion von Oxydationsmitteln erfahren durch die Feststellung, daß die Antikörper in gleicher Weise oxydiert werden wie die Toxine eine Einschränkung. Hühnercholera u. Tuberkulose werden durch Oxydationsmittel nicht, bezw. nur am Anfang der Erkrankung beeinflußt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 966—68. [20/3.*].) GUGGENHEIM.

Rudolf Emmerich und **Oskar Loew**, *Über Kalkmangel in der menschlichen Nahrung.* Der Kalkgehalt der gemischten Kost kann zwischen weiten Grenzen variieren. Die Ansicht, daß bei gemischter Kost genügend Kalk für die menschliche Ernährung aufgenommen werde, ist nicht zulässig, wenn nicht zugleich angegeben wird, was für Nahrungsmittel gemischt genossen werden. Von Fleisch, Kartoffeln und Mehlspeisen müßte alltäglich ein kg verzehrt werden, um nur 0,8 g Kalk dem Körper zuzuführen. Sie enthalten mehr MgO als CaO, was auf die Zellen ungünstig wirkt. Das Blutserum enthält z. B. 3 mal soviel CaO als MgO, während umgekehrt in der erwähnten gemischten Kost $^1/_2$- bis 2-mal soviel MgO als CaO enthalten sind. Deshalb schlagen Verff. einen Zusatz von Chlorcalcium zu Brot zu, der so bemessen ist, daß sein Calciumgehalt und das Verhältnis von CaO zu MgO beim Weißbrot und den helleren Roggenbrotsorten dem der Kuhmilch ungefähr gleichkommt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77**. 311—28. 1/4. München.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. G. Barladean, *Über „sterilisiertes, destilliertes Wasser“.* Vf. weist an der Hand der Literatur und eigener Verss. nach, daß ein Sterilisieren von dest. W. infolge Lsg. von Glasmasse störend wirken kann. Für einwandfreie Unterss. sollte nur frisches, in bakteriologischem Sinne aseptisch aufgenommenes W. verwandt werden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. et Pharm. **52**. 205—9. 2/4. Bern. Botan. Inst. der Univ.) GRIMME.

Georg Lockemann und **Fritz Croner**, *Über den Methylalkoholgehalt der Formaldehydwasserdämpfe bei den verschiedenen Raumdesinfektionsverfahren.* Vff. stellen die Resultate der bei den verschiedenen Verss. entwickelten Mengen Formaldehyd und Methylalkohol in einer Tabelle zusammen. Beim Apparateverf. erhält man

natürlich die größte Ausbeute an Formaldehyd, da hier nichts durch chemische Rkk. verloren geht, sondern nur ein gewisser Teil der Formaldehydlsg. bei dem Verdampfen in dem Kessel zurückbleibt. Diese Menge wird bei dem FLÜGGEschen Verf. für Räume von ungefähr 40—80 cbm durchschnittlich etwa $^1/_4$ des Anfangsvolumens betragen. Aus der verd. 16%ig. Formalinlsg. wird beim Abdestillieren von $^4/_5$ des Volumens 78,2% des ursprünglich vorhandenen Formaldehyds und 99,5% des vorhandenen Methylalkohols verflüchtigt. Das Verhältnis der verflüchtigten Gewichtsmengen von Formaldehyd zu Methylalkohol ist ungefähr 1 : 0,4. Diese Zahlen gelten für einen Gehalt der ursprünglichen Formaldehydlösung von 40,3% Formaldehyd u. 13,25% Methylalkohol. Ist der Methylalkoholgehalt größer, so ist das Verhältnis etwas anders, z. B. bei 17,4% Methylalkohol 1 : 0,56.

Beim Formalinpermanganatverf. ergeben sich zunächst für das Verf. ohne Kalk (DÖRR-RAUBITSCHEK) 38,3% Ausbeute an Formaldehyd u. 79,3% Ausbeute an Methylalkohol, bezogen auf die ursprünglich vorhandenen Mengen (Aldehyd u. A. 1 : 0,8). Für das GINSsche Verf. mit Kalk erhielten Vff. als Mittelwerte 12,4% Formaldehyd u. 169,1% Methylalkohol, d. h. es wurden noch 69,1% mehr Methylalkohol entwickelt als ursprünglich vorhanden waren. Beim Autanverf. wurden durchschnittlich 20% des angewendeten Paraforms als Formaldehyd verdampft, und mindestens 14,8% in Ameisensäure und Methylalkohol umgesetzt. Die entwickelten Gewichtsmengen Formaldehyd zu Methylalkohol verhalten sich ungefähr wie 1 : 0,4. Beim Paraformpermanganatverf. wurden ohne Kalk durchschnittlich 42% des Paraforms als Formaldehyd verdampft u. mindestens 8,7% in S. und A. verwandelt. Bei diesem Verf. werden die geringsten Methylalkoholmengen entwickelt. Bei dem Verf. mit Kalk, bei dem die Mischungsverhältnisse ganz denen des GINSschen Verf. entsprechend gewählt sind, war die Ausbeute an Formaldehyd außerordentlich klein (8,6%) und der Mindestprozentsatz des in S. und A. umgesetzten Paraforms besonders hoch (72,3%); Verhältnis von Aldehyd zu Methylalkohol wie 1 : 4,5.

Man muß annehmen, daß dem Methylalkohol neben dem Formaldehyd eine gewisse Rolle bei der desinfizierenden Wrkg. der entwickelten Dämpfe zuzuschreiben sei. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77**. 257—81. 1/3. Berlin. Chem. Abtl. d. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH".) PROSKAUER.

E. Rost, *Zur Kenntnis der Wirkungen kresolhaltiger Desinfektionsmittel (Saprol, Lysol, Kreolin) und des Petroleums bei Tieren.* Der Kresolgehalt eines Desinfektionsmittels läßt sich schnell und sicher im Tiervers. (biologisch) feststellen. Das Saprol enthält Kresole u. entfaltet gleich dem Lysol und dem Kreolin Giftwrkgg. im Tiervers. nur entsprechend seinem Kresolgehalt. Das Petroleum in den in den Handel kommenden Marken (amerikanisches Petroleum, Dapol u. Urania, russisches Petroleum) ist ein Stoff von sehr geringer Giftigkeit. Die beobachteten Wrkgg. waren bei größeren Mengen örtlich reizende und gleich narkotische. Auf Wassertiere entfaltete wohl das Saprol infolge seines Gehaltes an in W. l. Kresolen, nicht aber Petroleum, das in W. l. Stoffe nicht enthält, Giftwrkgg. Gegen die Verwendung von Saprol und Petroleum als Mittel zur Überschichtung von Tümpeln, Wasserlaken u. s. w. zum Zwecke der Mückenvertilgung lassen sich begründete Bedenken im Interesse des Tierschutzes nicht erheben. Bei Petroleum ergibt sich dies aus den vorhergehenden Gründen, beim Saprol aus der Feststellung, daß eine chronische Kresolvergiftung nicht bekannt ist, u. kleine Mengen Kresol, mit deren Aufnahme im vorliegenden Falle durch Tiere nur gerechnet werden könnte, wirkungslos sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **47**. 240—51. März. Berlin.) PROSK.

Max Schottelius, *Chlor-Xylenol-Sapokresol („Sagrotan"), ein neues Desinfektionsmittel.* In dem Sagrotan, das ein gutes Desinfektionsmittel darstellt, beruht die

Desinfektionswrkg. auf dem Zusammenwirken des Chlors, m-Kresols und Chloroxylenols, oder, technisch ausgedrückt, in der Vereinigung eines durch Seifen gel. Chloroxylenols mit Grotan. Das Desinfektionsmittel ist relativ ungiftig. Es besitzt auch konservierende Eigenschaften, die man nicht bei Nahrungs- u. Genußmitteln anwenden wird, aber bei Gebrauchsgegenständen, welche durch Bakterien zerstört werden können, namentlich zur Konservierung von anatomischen u. pathologischen Präparaten. Zweifellos übertreffen die Chlorkresolpräparate, speziell das Sagrotan, alle übrigen chemischen Desinfektionsmittel an Wirksamkeit, an Ungiftigkeit u. an Vielseitigkeit in ihrer Verwendung. (Arch. f. Hyg. **82**. 76—96. April. [5/1.] Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

Vitoux und **Sallé**, *Enquete über die Zusammensetzung von Margarine.* Die Vff. bringen ein sehr reichliches Analysenmaterial, aus dem sich ergibt, daß vom chemischen Standpunkte aus die Margarinen in 2 Klassen eingeteilt werden können: 1. solche, die aus einem Gemenge von tierischen Fetten und pflanzlichen Ölen bestehen, und 2. solche, die eine Mischung von Cocosfett mit pflanzlichen Ölen mit oder ohne Zusatz von tierischen Fetten darstellen. — Lassen sich nun Verfälschungen von Butter mit Margarine sich an den Eigenschaften des geschmolzenen u. filtrierten Fettes nachweisen, indem man nach den Farbrkk. der pflanzlichen Öle fahndet? Keine der untersuchten 60 Proben enthielt Sesamöl, nur einige Baumwollsaatöl. Die Farbrkk. sind also bei der Butterprüfung ohne Belang. (Ann. des Falsifications **7**. 121—30. März. Lab. Central du Service de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

H. Parenty, *Über das Gefrierenlassen des Weines, der Milch und anderer flüssiger Nahrungsmittel.* Hinsichtlich der thermischen Aufwendungen kann der Unterschied zwischen den 650 positiven und den 79 negativen Calorien (in absol. Werten), welche zur Verdampfung oder zum Gefrierenlassen von 1 kg W. bei der Anfangstemp. von 0° notwendig sind, technisch durch Einstellen der Gefrierapp. in eine geeignete Lage für das Gefrierenlassen ausgenutzt werden. Durch das Gefrierenlassen werden die flüchtigen Bestandteile bei der Konzentration festgehalten, der Geschmack, der Geruch und die Farbe nicht verändert, sowie die Reinigung und Klärung begünstigt. Günstige Erfolge wurden durch diesen Prozeß bei der Konzentration des Weines und der Milch erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 921—22. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

Warcollier, *Beitrag zur Kenntnis einer Krankheit der Äpfelmoste, das „Grünwerden" genannt.* Diese Krankheit beruht auf der B. eines olivgrünen Ferrotannats; sie erscheint gewöhnlich zu Beginn der Gärung in Mosten, welche in der Regel arm an Äpfelsäure, Tannin- und N-Substanz sind und häufig viel Mineralstoffe, insbesondere Kalk enthalten. In diesen grün gewordenen Mosten kommt die Gärung vollständig zum Stillstand, obgleich sich ein reichlicher Nd. von Hefe bildet. Bei der näheren Unters. der kranken Moste hat sich ergeben, daß dieselben Nitrit enthalten, und daß sich ihre grüne Färbung durch eine Verb. des teilweise oxydierten Tannins mit einem Ferrosalz bildet. Das Nitrit oxydiert zunächst das Tannin; zur B des grünen Farbstoffs bedarf es der Oxydation des Ferrosalzes nicht. Die Nitrite entstehen durch Reduktion der Nitrate, welche durch das zum Auslaugen der Trester benutzte W. in den Most hineingebracht werden; die Reduktion der Nitrate wird durch denitrifizierende Mikroben bewirkt. Die Mostäpfel selbst enthalten normalerweise weder Nitrite, noch Nitrate. Die im Apfelbrei gleich nach dessen Oxydation an der Luft beobachteten Nitrite bilden sich sogleich auf Kosten einer in den Äpfeln präexistierenden Substanz. Der Nitrite enthaltende

Apfelsaft kann nach Zusatz einer sehr kleinen Menge von Ferrosalzen die eingangs erwähnte Krankheit annehmen.

Das Aufhören der Gärung in den grün gewordenen Mosten kann wie folgt erklärt werden. Die in Ggw. von Nitriten befindliche Hefe entzieht diesen O und entwickelt sich auf Kosten des unter Luftzutritt gebildeten NH_3. Es entsteht also eine reichliche Menge Hefe ohne merkliche B. von Zymase u. ohne alkoh. Gärung. Eine weitere Ursache des Stillstandes der Gärung liegt in der Verarmung der Fl. an N-Substanzen, indem die Nitrite auf die Aminokörper des Mostes einwirken und dadurch eine Entw. von freiem N hervorrufen. — Vf. gibt zum Schluß einige Ratschläge, wie die Entstehung der erwähnten Krankheit zu vermeiden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 973—76. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

Ragnar Berg, *Das Blanchieren von Konserven.* Die Ergebnisse von Verss. über die beim *Abbrühen von Gemüsen* entstehenden Verluste, sowie die Analysen von Handelskonserven verschiedener Firmen sind in Tabellen zusammengestellt. Durch das Abbrühen wird der Gehalt an Basen vermindert, die Gemüse büßen an Nährwert ein. Büchsenkonserven haben als wahre Nahrungsmittel ihre Berechtigung zum Teil verloren. Die Konserven der Firma HUCH in Braunschweig machen eine Ausnahme, die Gemüse werden bei dem von dieser Firma verwendeten Verf. nicht blanchiert. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 148—52. 10/3. [9/2.] Physiol.-chem. Lab. Dr. LAHMANNS Sanat. Weißer Hirsch.) JUNG.

Lucien P. J. Palet, *Über einen künstlichen Süßstoff, genannt „Suesseol".* Die hellgelbe, opalescierende, sirupöse, stark süße und gegen Lackmus neutrale Fl. entwickelt mit konz. KOH reichlich NH_3, wird durch Mineralsäuren gelatinös gefällt, gibt bei der Kalischmelze Salicylsäurerk., mit $FeCl_3$ blutrote Färbung, färbt sich beim Erhitzen mit Resorcin-H_2SO_4 grün fluorescierend ohne Entw. SO_2, mit $HgNO_3$ entsteht eine violette, mit H_2SO_4 + Phenol eine rötliche Färbung. Dieses Verhalten kennzeichnet den neuen Süßstoff als dem Saccharin und seinen Salzen ähnlich, er ist jedoch nicht damit identisch. (Ann. des Falsifications **7**. 159—60. April. Buenos-Aires. Lab. des chem. Inst. des Dept. National d'Hygiène.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Armand Gautier, *Über die Minervite.* Als Minervit bezeichnete Vf. 1893 ein von ihm in der Grotte von Coquille bei Minerve (Hérault) aufgefundenes wasserhaltiges, *komplexes Aluminiumphosphat.* Dieses Mineral ist durch die Einw. von Alkaliphosphat tierischen Ursprungs (Guano) auf Hydrargilit und Ton entstanden. Später ist die Bezeichnung „Minervit" von LACROIX auf eine ganze Klasse von Mineralien ausgedehnt worden, welche der allgemeinen Zus. $x(PO_4Al), yPO_4(K,Na,NH_4,H)_3, zH_2O$ entsprechen. Es sind weiße oder gelbliche, weiche Massen, die an der Luft rasch zerreiblich werden und 28—30% W. enthalten, von dem ein Teil (etwa $^1/_6$) erst bei Rotglut entweicht. In reinem Zustande sind die Minervite in verd. SS. und Alkalien völlig l. Die Analyse des Minervits der Grotte von Coquille ergab folgende Werte. P_2O_5: 40,40, Al_2O_3: 21,60, K_2O: 7,00, Na_2O: 0,30, $(NH_4)_2O$: 0,47, Fe_2O_3: 0,50, H_2O: 28,73, CaF_2: 0,31, CaO: 0,13, Ton u. Sand: 0,54%. Sieht man von den Verunreinigungen ab und rechnet alles Alkali als K_2O und das Fe_2O_3 als Al_2O_3, so kommt man zu folgender Formel: $(P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O)_7(P_2O_5 \cdot 2K_2O \cdot H_2O)(P_2O_5 \cdot K_2O \cdot 2H_2O)H_2O$. — Ein Minervit von Réunion (LACROIX) zeigt die Zus. $(P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O)_5(P_2O_5 \cdot 2K_2O \cdot H_2O)$, ein von CARNOT analysierter Pal-

merit und Minervit die Zus. $(P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O)_4(P_2O_5 \cdot 2K_2O \cdot H_2O) \cdot 2H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 912—20. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

O. Stutzer, *Über Kupfererze der Khangrube, Deutsch-Südwestafrika.* Das Erz (meist Bornit mit Kupferglanz, daneben Zinkblende, Kupferkies und etwas Pyrit) tritt teilweise in Pegmatiten auf, welche durch einen Gehalt an Titanit charakterisiert sind. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 200—201. 22/3. Freiberg i/S.) BLOCH.

Walther Tzschachmann, *Die Asphalt- und Erdöllagerstätten im Unterelsaß.* Ausführliche Schilderung dieser Lagerstätten, besonders in geologischer Hinsicht nach dem Stande der Aufschlüsse im Jahre 1912. Es wird der Schluß gezogen, daß die Erdölvorkommen innerhalb der Pechelbronner Schichten und mit ihnen sämtliche Bitumenlagerstätten des Unterelsaß als von sekundärer Entstehung anzusehen sind. (Petroleum **9**. 841—62. 18/3. Stryj, Galizien.) BLOCH.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Der Rohstickstoff (Stickstoff + seltene Gase) in den natürlichen Gasgemischen* (vgl. S. 1457). Der Rohstickstoff (N + Helium, Argon, Krypton, Xenon, Neon) ist mineralischen, nicht organischen Ursprungs; er wird zum Teil durch die unterirdischen Gewässer gel., zum Teil durch die Vulkane, Erderschütterungen etc. in Freiheit gesetzt. Die Zus. des Rohstickstoffs ist, soweit das Verhältnis von N : Argon, Krypton, Xenon u. Neon in Frage kommt, so gut wie konstant, während der Heliumgehalt ein wechselnder ist. Die Zus. des Rohstickstoffs kann nur auf physikalischem Wege, durch Diffusion, Lsg. etc., bis zu einem gewissen Grade geändert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 839—42. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

J. V. Dubsky, *Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen nach Fritz Pregl.* Der Vf. teilt seine Erfahrungen bei der Ausführung der einzelnen Operationen bei der Mikroanalyse nach PREGL mit und beschreibt die im Laboratorium von Prof. PREGL verwendeten App. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Chem.-Ztg. **38**. 505—6. 18/4. und 510—11. 21/1. Zürich.) JUNG.

Ernst Murmann, *Bemerkungen zur Bestimmung kleiner Methanmengen im Grubengas.* Wenn die *Methanmengen* im *Grubengas* weniger als 0,05 Vol.-% betragen, so entstehen Fehler durch unvollkommene Absorption der CO_2, weil die Oberfläche der Barytlsg. zu klein, und die Verdünnung der CO_2 zu groß wird. Um diesem Übelstand abzuhelfen, empfiehlt der Vf., das zum Absorptionsrohr führende Zuleitungsrohr bis in die Barytlsg. gehen zu lassen, u. ferner, das Einleitungsrohr zu einer capillaren Spitze auszuziehen. Durch diese Abänderungen wird erreicht, daß sich im dritten Absorptionsgefäß keine nachweisbaren Mengen von CO_2 mehr vorfinden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 69. 1/4. Pilsen.) JUNG.

Paul Th. Müller, *Über meine Schnellmethode der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* (Zugleich Erwiderung auf die Arbeit von E. HESSE: „Über die Verwendbarkeit der Eisenfällung zur direkten Keimzählung der Wasserproben", Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **44**. 286; Arch. f. Hyg. **80**. 11; C. **1913**. I. 1786; II. 1253.) Die Fällung der Wasserbakterien mit Eisenoxychlorid ergab bei Verwendung der Zentrifuge eine durchschnittliche Ausbeute von 96,3%, das Minimum betrug 91,5%, das

Maximum 99,7 %. Die mkr. Zählung kann nur unter fortwährender Verwendung der Mikrometerschraube erfolgen; Zählungen der nur in einer Ebene des Gesichtsfeldes liegenden Bakterien sind nicht verwertbar. Es muß vielmehr die ganze Dicke des angetrockneten Eisennd. durchmustert werden. Bei der Zählung sind nur scharf konturierte zweifellose Bakterien zu berücksichtigen. Die Zählung wird durch Verwendung eines stärkeren Okulars (ZEISS 4) und eines Okularnetzes, auch bei Ggw. weniger Bakterien im Gesichtsfeld, sehr erleichtert. Parallelzählungen, von verschiedenen Personen ausgeführt, ergaben bei 32 verschiedenen Wasserproben nur mittlere Abweichungen von 4,6 % und höchstens 20 %. Differenzen von über 15 % wurden nur in 9,3 % der Fälle beobachtet. Schwierigkeiten der Zählung ergaben sich nur bei solchen WW., die bei relativer Keimarmut so reich an sich färbenden suspendierten Teilchen, pflanzlichem Detritus, Lehmpartikelchen u. dgl. waren, daß es nicht möglich war, die Störung durch Verdünnung des W. auszuschalten. Solche stark getrübten WW. werden kaum jemals zu Trinkzwecken Verwendung finden, so daß sie also auch nicht in das Bereich der Schnellmethode der bakteriologischen Wasserunters. fallen werden. Die Methode arbeitet also hinreichend quantitativ genau, um den praktischen Bedürfnissen der bakteriologischen Wasserunters. Genüge zu leisten.

Abänderungen des Verf. bestehen darin, daß man zur Fällung, Färbung und Ausschleuderung der Bakterien dasselbe Gefäß nimmt, das genau so gebaut ist, wie es Vf. früher geschildert hat, nur daß die Dimensionen desselben verändert sind. Das Gefäß trägt eine Marke bei $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ und 1 ccm. Zur Vornahme der Fällung werden 25 ccm des W. in einem Meßzylinder mit einem Tropfen Eisenoxychlorid versetzt, sofort in das Zentrifugierröhrchen umgeleert u. so lange stehen gelassen, bis sich der Eisennd. abgesetzt hat. Hierauf werden 4 Tropfen Gentianaviolettlsg. zugesetzt, das Ganze im kochenden Wasserbade 1—2 Min. erhitzt und zentrifugiert. Nach Abgießen des größten Teils der obenstehenden Fl. wird das graduierte Gläschen herausgenommen, dessen Inhalt bis zur Marke $^1/_2$ mit Hilfe einer Capillarpipette abgesogen und dann der Nd. in der früher beschriebenen Weise durchgemischt wird. Die mkr. Beobachtung erfolgt bei einer solchen Stellung des Tubus, daß der Durchmesser des Gesichtsfeldes gerade 15 Teilstriche des Objektmikrometers = 0,15 mm beträgt. Vf. beschreibt die Zählung und erwähnt, daß er eine Anordnung getroffen hätte, bei welcher der gesamte Nd. auf den Objektträger gebracht werden kann. (Arch. f. Hyg. **82**. 57—75. April 1914. [17/12. 1913.] Graz. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

F. A. Gooch und **H. Isabelle Cole**, *Die Verwendung von Tellursäure zur Bestimmung von Brom in Gegenwart von Chlor in Halogensalzen.* Da *Tellursäure* im Gegensatz zur Selensäure (vgl. GOOCH und BLUMENTHAL, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **35**. 54; C. **1913**. I. 1231) nicht schnell genug auf Bromide einwirkt, um HBr zu entwickeln und hierauf durch Oxydation freies Brom zu bilden, muß zunächst HBr durch eine stärkere S. in Freiheit gesetzt werden. Zu diesem Zwecke eignet sich Schwefelsäure in solcher Verd., daß sie selbst kein Brom unter B. von flüchtigem SO_2 aus Bromiden entw. Die Methode eignet sich, wie aus den Versuchsreihen ersichtlich ist, zur genauen Best. von Brom in Mengen bis zu 0,3 g, in Ggw. von Chlor in Mengen bis zu 0,25 g. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 257—62. März; Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 401—6. 5/5. [10/2.] Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

H. Cavaignac, *Über die Fällung der Tonerde in Gegenwart von Fluoriden.* Vf. hat experimentell festgestellt, daß bei Ggw. von Fluoriden die Tonerde durch NH_3 in der Siedehitze nicht völlig gefällt wird, sondern daß die geringsten Mengen von HF, welche bei der vorherigen Behandlung des Materials mit H_2SO_4 zurück-

bleiben, eine entsprechende Menge von Tonerde in Lsg. halten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 948—50. [30/3.*].) DÜSTERBEHN.

L. Brandt, *Über die quantitative Trennung des Arsens von den Metallen durch unterphosphorige Säure.* (Vgl. S. 186.) Der Vf. gibt eine Reihe von Beleganalysen für die Trennung des Arsens von Mn, Ni, Co, Zn, Cr, Al, Sn, Pb, Cu, Bi, Cd und Hg durch unterphosphorige S. und beweist, daß As in Ggw. großer Mengen des betreffenden Metalls auf diesen Wege bestimmbar ist, und daß bei anderen Mengenverhältnissen auch dieses Metall selbst neben As quantitativ ermittelt werden kann. (Chem.-Ztg. **38**. 461—63. 9/4. u. 474. 11/4.) JUNG.

P. Slawik, *Kobaltbestimmung im Stahl.* Ni u. Co bleiben bei der VOLHARDschen Manganbest. durch Fällen des Eisens mit Zinkoxyd, wenn kein Überschuß an letzterem zugegen ist, quantitativ in Lsg. Diese Beobachtung eignet sich zur Kobaltbest. in Stahl in Ggw. von Cr, V, Mo, Ti, Al, Cu und Si, da diese Metalle vollständig im Rückstand bleiben. Bei Wolframstählen erübrigt sich sogar das vollständige Abscheiden der Wolframsäure, da diese ebenfalls mit Zinkoxyd gefällt wird. Die Best. selbst kann dann im Filtrat nach der Methode von v. KNORRE und ILINSKI durch Fällen des Kobalts mit Nitroso-β-naphthol ausgeführt werden. Zn und Mn beeinflussen die Best. nicht, Ni wird durch Zugabe eines Überschusses an freier HCl in Lsg. gehalten. (Chem.-Ztg. **38**. 514—15. 21/4.) JUNG.

C. Engler, H. Sieveking und **A. Koenig**, *Neue Beiträge zur Messung der Radioaktivität von Quellen.* Vff. erörtern Prinzip und Ausführung *radioaktiver Messungen* mit dem *Fontaktoskop*, unter besonderer Berücksichtigung der Faktoren, welche die Unters. aktiver *Wässer* beeinflussen, und der Fehlerquellen bei der eigentlichen Messung. Bei der „Schnellmethode", die für praktische Zwecke, wie die Ermittlung der Aktivität von Bade- und Trinkwässern, ausreichende Genauigkeit besitzt, kann man von jeder Korrektur des Ergebnisses absehen, wenn man die Messung rasch ausführt (es wird vorgeschlagen, stets innerhalb 2 Min. nach Beginn des Ausschüttelns die Messung zu erledigen). Die Messung ergibt natürlich, wenn man die Korrektion von DUANE (vgl. DUANE, LABORDE, C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1421; C. **1910**. II. 368) nicht berücksichtigt (für eine 10 Literkanne ca. 15%), einen zu kleinen Wert; dieses Minus wird aber ausgeglichen durch das Plus an Aktivität, das durch die Bldg. von Radium A und etwas Radium C aus Emanation bedingt ist. Für exakte Emanationsbestst. in Quellwässern ist es nötig, die Wasserentnahme am Quellmund selbst vorzunehmen; bei den üblichen Fassungen u. Leitungen hat man oft Verluste bis zu 30% und mehr. Man kann dann die Messung entweder so vornehmen, daß man nach dem Ausschütteln der Emanation aus dem W. das Fontaktoskop etwa 3 Stdn. verschlossen stehen läßt u. darauf den Sättigungsstrom mißt, welcher der Emanation im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodd. entspricht (in dieser Zeit hat die Emanation um etwa 3% abgenommen), oder in der Weise, daß man schon nach 2, 5 oder 10 Min. mißt und mit Hilfe einer Anstiegkurve oder -tabelle (s. Original) die Aktivität für einen bestimmten Zeitpunkt, z. B. die Zeit 0, berechnet. Ferner sind genaue Angaben über die Dauer des Schüttelns, den Beginn und die Dauer der Messung, über Ort und Art der Probenahme, sowie über die jeweiligen atmosphärischen Bedingungen zu machen. Außerdem ist das Resultat mit dem Faktor von DUANE zu multiplizieren, der für ein Fontaktoskop normaler Ausführung und für den Fall kurzdauernder Messung ca. 1,15, für eine Messung nach 3 Stdn. ca. 1,175 beträgt. Das so korrigierte, auf die Zeit 0 in Macheeinheiten umgerechnete Resultat ergibt durch Multiplikation mit 4×10^{-4} den Emanationsgehalt des W. in Mikrocurie pro Liter. Vff.

betonen schließlich, daß man bei Berücksichtigung aller maßgebenden Faktoren mit ihrem Fontaktoskop praktisch ebenso brauchbare Resultate erhält, wie mit jedem anderen App., u. daß die Behauptung, alle bisher mit dem Fontaktoskop gemessenen Quellaktivitäten seien zu hoch, nicht zutreffend ist. (Chem.-Ztg. **38**. 425—27. 2/4. 446—50. 7/4.) BUGGE.

Engler, Sieveking und **Koenig**, *Neue Beiträge zur Messung der Radioaktivität von Quellen.* Vff. weisen, im Anschluß an vorstehende Arbeit darauf hin, daß die von ihnen zitierte Angabe von CAAN, der menschliche Organismus enthalte stets Radium (Heidelb. Akad. Ber. 1911. 5. Abh.), so zu verstehen sei, daß sich im Organismus allgemein feste *radioaktive Stoffe* vorfinden. (Chem.-Ztg. **38**. 517. 21/4. [4/4.] Karlsruhe.) BUGGE.

Otto Hahn, *Über die Unterscheidung von Radium- und verschieden alten Mesothoriumpräparaten mit Hilfe ihrer γ-Strahlung. Radium* u. *Mesothor*, sowie verschieden alte Mesothorsalze lassen sich am einfachsten so unterscheiden, daß man das zu untersuchende Salz in W. oder verd. S. bringt und eindampft. Bei Ggw. von Ra entweicht die Emanation, der aktive Nd. zerfällt in einigen Stdn., u. die Aktivität sinkt entsprechend auf einen geringen Bruchteil der Anfangsaktivität des Ra. Besser verfährt man, wenn man die Lsg. nicht eindampft, sondern sie mehrere Stdn. unter zeitweiligem Aufkochen auf dem Wasserbade erhitzt; es kann sich dann, während der aktive Nd. zerfällt, keine neue Emanation ansammeln, und die durchdringende Strahlung des Ra sinkt praktisch auf Null. Ist Mesothor anwesend, so sinkt die durchdringende Strahlung um den Betrag, mit dem die durchdringende Strahlung des Ra an dem Präparat beteiligt war. Im allgemeinen hat sich in frisch bereiteten Mesothorpräparaten ein Ra-Gehalt von 25% der Gesamt-γ-Strahlung ergeben; doch kann dieser Wert schwanken, da er von dem Urangehalt des Ausgangsprod. (Monazitsand) und von anderen Faktoren abhängt. Zur Unterscheidung verschieden alter Mesothorpräparate kann man die Thoriumemanation oder den aktiven Nd. heranziehen, die ein Maß für die Menge des vorhandenen Radiothors und damit auch für das Alter des Mesothors sind. Eine andere Methode besteht in der chemischen Abtrennung des Radiothors vom Mesothor und Radium. Ohne äußeren Eingriff läßt sich die Unterscheidung von Ra und Mesothor durch die Best. der Wärmeproduktion beider ermöglichen, da die Wärmewrkg. eines reinen Ra-Präparates ca. 3—4 mal so stark ist als die eines technischen Mesothorsalzes von gleicher durchdringender Strahlungsintensität; derartige Unterss. eignen sich aber, da sie komplizierte App. nötig machen, nicht für die Praxis. Am nächstliegenden ist die Heranziehung der durchdringenden Strahlen zur Unterscheidung der einzelnen Prodd. Wenn auch seit langem bekannt ist, daß die γ-Strahlen des Ra und Mesothors Verschiedenheiten in ihrem Durchdringungsvermögen aufweisen, so hielt man doch diese Unterschiede nicht für ausreichend zur einwandfreien Unterscheidung der Prodd. Vf. weist an Hand mehrerer Absorptionskurven, die mittels eines Bleielektroskops erhalten wurden, nach, daß diese Kurven mit Leichtigkeit die Charakterisierung der Radiopräparate gestatten. Zur Unters. gelangten folgende Präparate: reines Radiumbromid, frisch hergestelltes technisches Mesothoriumbromid, ca. 2 Jahre altes Mesothoriumbromid, annähernd radiumfreies Mesothoriumbromid aus Glühkörperasche, und Radiothor. Auf die Diskussion der erhaltenen Kurven, die zur Erhöhung der Anschaulichkeit zu je zwei zusammengezeichnet wurden (Ra, neues Mesothor; Ra, radiumfreies Mesothor; Ra, altes Mesothor; Ra, Radiothor; neues und altes Mesothor; neues und radiumfreies Mesothor; neues Mesothor und Radiothor; altes Mesothor u. Radiothor) kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Eine Zusammenstellung der Resultate enthält die folgende Tabelle, aus

der für jede beliebige Bleischicht zwischen 3 u. 45 mm Dicke der Prozentsatz der durch die betreffende Schicht hindurchgehenden γ-Strahlung zu ersehen ist. Hierbei ist diejenige Strahlungsmenge gleich 100 gesetzt worden, welche die 3,3 mm Pb des Elektroskops ohne Vorlegung anderer Absorptionsschichten durchdrungen hat.

mm Pb	Radium	Mesothor neu	Mesothor alt	Mesothor radiumfrei	Radiothor
3,3	100	100	100	100	100
1,7 + 3,3 = 5	84,5	86,7	85,5	87,3	86,8
6,7 + 3,3 = 10	57,6	60,7	60,1	60,8	63,1
11,7 + 3,3 = 15	41,9	44	44,6	43,2	47,1
16,7 + 3,3 = 20	31,5	32,1	33,2	31,5	36,8
21,7 + 3,3 = 25	24,2	23,7	25,2	22,8	29,1
26,7 + 3,3 = 30	18,6	17,7	19,4	16,7	23,3
31,7 + 3,3 = 35	14,3	13,4	15,1	12,2	18,8
36 7 + 3,3 = 40	11,3	9,9	11,8	9,2	15,3
41,7 + 3,3 = 45	9,9	7,5	9,1	6,8	17,4

Zum Schluß wird auf den außerordentlichen Einfluß des Elektroskopmaterials auf die gefundenen Aktivitätszahlen aufmerksam gemacht; die Wrkg. der γ-Strahlen in einem ganz aus Pb hergestellten Elektroskop war z. B. erheblich größer als die Strahlenwrkg. in Elektroskopen aus Al oder Zn, ein Beweis für die sehr starke Sekundärstrahlung des Pb. (Sep. vom Vf. aus Strahlentherapie **4**. 154—74. Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chem.) BUGGE.

W. N. Iwanow, *Eine neue, sehr empfindliche Reaktion auf Blei.* Mischt man ca. 50 ccm W. mit der gleichen Menge einer 2%ig. Lsg. von $NaHSO_3$, die am besten frisch dargestellt ist und mit Methylorange keine saure Rk. geben darf, so tritt bei Ggw. von Blei eine milchigweiße Trübung ein; erfolgt diese erst nach einigen Minuten, so ist der Bleigehalt ca. 1 : 1000000; die Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 20000000. Ggw. von Cu, Ag, Ni, Fe, Al, Mg und Ca beeinflussen die Rk. nicht; Ba und Sn, besonders in Oxydulform, dürfen nicht vorhanden sein. Ist kein anderes Metall als Pb vorhanden, z. B. in destilliertem W., so kann man auch eine 2%ig. Lsg. von neutralem Natriumsulfit verwenden. (Chem.-Ztg. **38**. 450. 7/4. St. Petersburg. Zentrallab. d. TENTELEWschen Chem. Fabr.) HÖHN.

R. Engeland, *Über den Nachweis von Monoaminosäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2962; C. **1909**. II. 1575.) Die vom Vf. angegebene Methode zum Nachweis und zur Best. der bei der Hydrolyse von Eiweiß auftretenden *Monoaminosäuren* beruht auf der Überführung der Aminosäuren in ihre Betaine durch erschöpfende Methylierung des Hydrolysengemenges. Bei der Hydrolyse des *Spongins* verfuhr Vf. folgendermaßen. 94 g lufttrockenes Spongin wurden mit konz. HCl gespalten, mit $HgCl_2$ gefällt, das Filtrat vom HgS auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit methylalkoh. KOH gel., sodann unter Eiskühlung Dimethylsulfat in kleinen Portionen eingetragen. Schließlich wurde bei alkal. Rk. 12 Stdn. bei Ggw. von Dimethylsulfat stehen gelassen, zum Schluß kurz auf dem Wasserbade erwärmt, dann die M. mit HCl angesäuert und konzentriert. Nach Fällen der anorganischen Salze mit absol. A. wurde die Fl. zum Sirup eingedampft, mit HCl angesäuert, mit einem großen Überschuß von wss. $HgCl_2$-Lsg. versetzt und etwa 24 Stdn. stehen gelassen. Der entstandene kryst. Nd. wurde abgesaugt, mit H_2S behandelt, das zum Sirup eingeengte Filtrat mit A. aufgenommen, dann wurde mit alkoh. Platinchloridlsg. ausgefällt, der Nd. aus h. W. umkrystallisiert. Die krystallinisch erstarrte M. bestand aus dem Platinat der

n. Methylhygrinsäure. Ausbeute 2,982 g; demnach sind 4,5% des verwandten Spongins in Form von Pyrrolidincarbonsäure vorhanden. Zus. des Chloraurats: $C_7H_{14}NO_2 \cdot AuCl_4$. — Vf. konnte wieder konstatieren, daß die Pyrrolidincarbonsäure durch Phosphorwolframsäure aus der Hydrolysenflüssigkeit zum Teil ($^1/_5$—$^1/_3$) niedergeschlagen wird. — Die beschriebene Methode der erschöpfenden Methylierung ist auch zur Ausmittlung der ll. oder in geringer Menge vorhandenen Monoaminosäuren in tierischen und pflanzlichen Extrakten zu verwenden. Vf. untersuchte in dieser Richtung den Extrakt des Mutterkorns. Dieser wurde mit H_2SO_4 angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt. Das von der Phosphorwolframsäure, Leucin usw. befreite Filtrat wurde zum dicken Sirup eingedampft und, wie oben geschildert, mit Dimethylsulfat behandelt. Isoliert wurden ca. 0,45 g Betainchlorid, etwa 0,22 g Glykokoll, ca. 4,5% des vorhandenen N entsprechend. Die Methylierung des Tryptophans, wenigstens mit Jodmethyl, ist nicht geeignet, es in sein Betain überzuführen. (Ztschr. f. Biologie **63**. 470—76. 24/3. [28/1.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ. Physiol.-chem. Abt.) RONA.

E. Saillard, Wehrung und Ruby, *Die Bestimmung des Zuckers nach Clerget in Zuckerrübenmelassen ohne Gehalt an reduzierendem Zucker.* I. Die Verfahren. Es ist jetzt bekannt, daß das für den Handel gebräuchliche Verf. der Unters. der Melassen zu einem zu geringen Werte nach CLERGET führt; die hauptsächliche Ursache hierfür liegt bei den optisch-aktiven N-haltigen Stoffen der Melasse, die in alkal. und in saurer Lsg. ein verschiedenes Drehungsvermögen haben. Es hat deshalb ANDRLÍK das Verf. der doppelten Polarisation in saurer Lsg. vorgeschlagen (ANDRLÍK u. STANĚK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 417; C. **1907**. I. 1757) und SAILLARD das Verf. der doppelten Polarisation in neutraler Lsg. Dieses Verf. wird wie folgt ausgeführt: 52 g Melasse werden in einem Maßkolben von 200 ccm mit 10—20 ccm Bleiessig geklärt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrates werden vom Überschusse des Pb mit SO_2 oder Oxalsäure befreit und die S. durch $CaCO_3$ oder $BaCO_3$, die mit etwas gereinigter Tierkohle versetzt sein können, entfernt u. filtriert. 50 ccm dieses Filtrates werden mit so viel ccm einer Lsg. von NaCl oder KCl versetzt, daß der Gehalt an Chlorid äquivalent der Menge HCl ist, die zur Inversion verwendet wird. Dann wird auf 100 ccm aufgefüllt und bei 20° polarisiert. Die Ablesung sei *A*. Weitere 50 ccm dieses Filtrates werden mit 25 ccm W. und 6,5 ccm HCl von 22° Bé. versetzt, invertiert, abgekühlt, mit NaOH oder KOH neutralisiert, auf 20° abgekühlt, auf 100 ccm aufgefüllt und bei 20° polarisiert. Die Ablesung sei *B*. Dann erhält man den Zucker nach CLERGET in % der Melasse nach $S = \frac{200\,(A + B)}{\text{Koeffiz. der Invers.} - {}^1/_2\,t}$. Die Berechnung des Koeffizienten wird erörtert.

II. Die Einwirkung der Salze und Säuren auf das Drehungsvermögen der Saccharose, des Invertzuckers und der optisch-aktiven stickstoffhaltigen Stoffe. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, sind: HCl, Essigsäure u. SO_2 sind unter den Bedingungen der Verss. ohne Einw. auf das Drehungsvermögen der Saccharose. Die Einw. der HCl ist nicht zu kontrollieren, da die Inversion bereits während des Vers. einsetzt, selbst bei Zugabe von Harnstoff oder Betain. Die SS. sind von verschiedener Einw. auf Invertzucker, dessen Drehungsvermögen durch HCl vermehrt, durch Essigsäure vermindert und durch SO_2 unverändert gelassen wird. Das Drehungsvermögen der N-haltigen Stoffe geht durch Einw. der SS. von links nach rechts über. Die Salze (NaCl, KCl, $CaCl_2$, Na_2SO_3, K_2SO_4, K-Lactat, K-Acetat, Ca-Acetat), die in unter sich äquivalenter Menge verwendet werden, sind von gleicher und der Menge der Salze proportionaler Einw. auf das

Drehungsvermögen der Saccharose, des Invertzuckers und der N-haltigen Stoffe außer dem Na_2SO_3 und K_2CO_3. Bei Mischungen der Salze summieren sich die Einww. der einzelnen Salze. Wenn eine Mischung von N-haltigen Stoffen und Salzen mit S. versetzt wird, überwiegt die Einw. der S., und die Polarisation entspricht fast der bei Ggw. von Säure allein.

III. Vergleich der Ergebnisse der beiden Verfahren. Die Ergebnisse (Einzelheiten vgl. Original) sind: Die Salze der Melasse verursachen bei dem Inversionsverf. nach CLERGET eine Erhöhung, die optisch-aktiven Stoffe eine Verminderung des erhaltenen Wertes. Das Verf. der doppelten Polarisation in saurer Lsg. (HCl oder SO_2) ist kein genaues Verf., da es die genannten Einww. nicht ausschaltet, und da außerdem die HCl bereits während der Polarisation vor der Inversion die Inversion einleitet, auch bei Ggw. von Harnstoff oder Betain. Bei dem Verf. der doppelten Polarisation in neutraler Lsg. nach SAILLARD treten die genannten Einww. nicht ein. (Vgl. auch SAILLARD, Revue générale de Chimie pure et appl. **15.** 1; C. **1912.** I. 856 u. Beilage Circ. hebdom. du Synd. d. Fabr. de Sucre de France **1912.** Nr. 1204; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1912.** 1203; C. **1912.** II. 1791.) (Moniteur scient. [5] **4.** 232—45. April.) RÜHLE.

Jitendra Nath Rakshit, *Die Bestimmung von Saccharose in Gegenwart von Milchzucker und in Milchpräparaten.* Vf. arbeitet im Prinzip wie folgt: Man bestimmt in der Lsg., die Saccharose und Lactose enthält, zunächst letztere durch Titration mit FEHLINGscher Lsg., fällt sodann ein bestimmtes Volumen FEHLINGscher Lsg. mit der berechneten Menge Zuckerlsg., filtriert, invertiert das Filtrat und bestimmt den Invertzucker in gewohnter Weise nach der Neutralisation. Bei Milchpräparaten koaguliert man zunächst durch tropfenweisen Zusatz von verd. Citronensäurelsg. und bestimmt die beiden Zuckerarten im Filtrat nach vorbeschriebener Methode. Vf. gibt zahlreiche Beispiele für die Brauchbarkeit seines Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 307—8. April 1914. [21/12. 1913.] Calcutta. Indien. Customs and Excise Chem. Lab. Custom House.) GRIMME.

J. F. Snell und **A. G. Lochhead**, *Die Analyse von Ahornprodukten.* IV. *Die Zusammensetzung von Ahornzuckersand.* (III. Mitteilung vgl. S. 1526.) Wird der Saft des Zuckerahorns zu einem dicken Sirup eingekocht, so scheidet sich ein gelb bis gelbbrauner krystallinischer Nd. aus, der *Ahornzuckersand.* Vf. berichtet über die Analysen von 6 verschiedenen Proben, aus denen sich ergibt, daß der Zuckersand aus 65—80% normalem Calciummalat, 6,0—18,5% SiO_2, geringen Mengen Mn, Mg und P neben 10—17% unbestimmten Substanzen besteht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 301—2. April. [7/1.] Quebec. Canada. MACDONALD College.) GRIMME.

Giuseppe Sangiorgi, *Über den Nachweis von Mineralstaub in Mehl und Drogen mittels der Radiographie.* Nach einer eingehenden Literaturbesprechung schildert Vf. seine eigenen Verss. zum Nachweis mineralischer Verunreinigungen in Mehl u. Drogenpulver durch Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen. Die bestrahlten Platten werden wie üblich entwickelt und zeigen die mineralischen Verunreinigungen als schwarze Punkte. Es gelingt so, noch 0,05% von Mineralstaub nachzuweisen, auch wenn die Probe noch so fein gepulvert ist (Sieb 180). Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Giorn. Farm. Chim. **63.** 97—105. März. Turin. Hygien. Inst. der Univ. [Direktor L. PAGLIANI].) GRIMME.

Viktor Brudny, *Die Untersuchung des Sediments der Leukozytenprobe nebst Beschreibung neuer Leukozytenröhrchen.* Vf. bespricht den Wert der Leukocytenprobe für die *Erkennung der Milch mastitiskranker Kühe* und die Notwendigkeit

der mikroskopischen Unters. des Sediments. Da die Entnahme des Sedimentes aus den Leukocytenröhrchen mit einseitig geschlossener Capillare sehr umständlich ist, empfiehlt er solche mit an beiden Enden offenen Capillaren, die in einer Metallfassung mittels einer Schraube zwischen 2 Lederscheibchen eingespannt und dadurch völlig dicht verschlossen werden. Das Einfüllen der Milch geschieht durch eine kleine Öffnung in der Metallfassung durch die ringförmige, größere Lederscheibe hindurch; auf gleichem Wege geschieht auch die Entleerung der Milch nach dem Zentrifugieren. Das Sediment kann aus der Capillare unmittelbar entnommen werden. Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig oder ROESSLE und RAIBLE, Wien IV, Margarethenstr. 38. (Österr. Molkereizeitung; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43**. 179—82. 1/4.) RÜHLE.

E. Wasser, *Beitrag zur Methode der Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes nach Stiepel.* (Vgl. STIEPEL, S. 499.) Der Vf. hat in einer Anzahl reiner, guter Fette, wie Rüböl, Cottonöl usw. den Gehalt an Gesamtfettsäure nach der STIEPELschen Methode und durch einfache Verseifung und Spaltung der Seifen ermittelt und festgestellt, daß die Fettsäuren durch die starke, alkal. Behandlung keine Veränderung erleiden in bezug auf PAe.-Löslichkeit, weshalb die Methode STIEPEL auch in dieser Hinsicht zu Bedenken keinerlei Anlaß gibt. (Seifensieder-Ztg. **41**. 389—90. 8/4. Berlin.) SCHÖNFELD.

S. Zipser, *Die Beurteilung der Qualität des rohen Leinöls.* Zur Bewertung des rohen Leinöls bestimmt man gewöhnlich den Gehalt an Feuchtigkeit, Schmutz, bezw. Asche, Unverseifbarem und freier Fettsäure, von den Konstanten das spez. Gewicht, die Refraktion, Viscosität, Verseifungs- und Jodzahl. In manchen Fällen führt man noch qualitative Rkk. aus zwecks Nachweis anderer verseifbarer Öle und Harze. Das Verhalten von handelsüblichem und von verfälschtem Leinöl bei diesen Proben wird besprochen. — Für die Beurteilung des *Trockenvermögens* eignet sich folgendes Verf.: Man löst in 500 g einwandfreiem, gut trocknendem Leinöl bei einer bestimmten Temp. z. B. 5% eines guten, in größerer Menge auf Vorrat gehaltenen Resinats vollständig auf. Eine in dünner Schicht mit diesem Firnis bestrichene Glastafel (10 × 10 cm groß) stellt man senkrecht auf, damit der überschüssige Firnis ablaufen kann, und läßt in einem zugfreien, mitteltemperierten Raum trocknen. Der Zeitraum, bis zu welchem die Firnisschicht vollkommen eingetrocknet ist, wird notiert. In gleicher Weise behandelt man das auf seine Qualität zu prüfende Leinöl. Der Versuch ist je nach den Versuchsbedingungen in 5—8 Stdn. beendet. (Farbenzeitung **19**. 1300. 14/3.) BLOCH.

W. I. Baragiola, *Über das Vorkommen von Lecithin im Bier und im Weine.* Vf. weist nach, daß die Angaben SOBELS (vgl. S. 1709) im direkten Widerspruche mit der Literatur stehen, und bemängelt die Methode SOBELS zur Lecithinbest., die nicht berücksichtigt, daß durch A. auch andere organische Phosphorsäureverbb. gel. werden. Auch auf weitere Unwahrscheinlichkeiten wird aufmerksam gemacht. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 217—19. 9/4. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anstalt für Obst-, Wein- u. Gartenbau.) GRIMME.

Marcel Rigotard, *Nachweis von Oliventrestern im Pfeffer.* Olivenkerne färben sich mit p-Phenylendiamin rot, so daß sich auch sehr fein gemahlene Trester schon mit einer guten Lupe erkennen lassen. Zur weiteren Identifizierung dient ihr Aufleuchten im polarisierten Lichte. (Ann. des Falsifications **7**. 132—33. April. Saintes. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

Fleischmann, *Nachweis von Aceton im Harn.* Die Methode SOBELS (vgl. S. 1025) nimmt mehrere Stdn. Arbeitszeit in Anspruch. Für Fälle, wo es weniger auf absolute Genauigkeit, wie auf schnelle Ausführung ankommt, empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. 10 ccm Harn werden mit 1 ccm Eg. versetzt, 3—4 Tropfen frisch bereiteter Natriumnitroprussidlsg. (5%ig.) zugeben u. sofort 8—10 ccm NH_3 an der Wandung des Reagensglases herabfließen lassen. Bei Anwesenheit von Aceton erscheint an der Berührungsstelle beider Fll. je nach der Menge des Acetons sofort oder nach einigen Minuten ein violetter Ring, der bei stärkerem Gehalte allmählich durch die ganze NH_3-Schicht geht. Alkohol und Aldehyd geben die Rk. nicht. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 222. 9/4.) GRIMME.

E. C. Pailler, *Die Unterscheidung von Natur- und Ölasphalt.* Zur Identifizierung der Natur einer Asphaltprobe werden in der Literatur die verschiedensten Methoden angegeben. Sie beruhen in der Regel auf der Best. der nicht flüchtigen Kohle, der Asche und des Schwefels. Als neuer wichtiger Faktor kommt die Beobachtung MARCUSSONS (Chem.-Ztg. **36**. 801; C. **1912**. II. 643) hinzu, daß Naturasphalte einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an flüchtigen organischen SS., resp. deren Salzen enthalten, daß also das Destillat verseifbare Substanzen aufweist. Vorliegende Arbeit des Vfs. beschäftigt sich hauptsächlich mit letzterer Tatsache. 30 g Bitumen oder das dieser Menge entsprechende Gewicht Asphalt werden über kleiner Flamme destilliert und je 5 ccm Destillat in zwei gewogenen Gläschen aufgefangen. Wägen, lösen in Ä., mit W. mineralsäurefrei waschen u. nach dem Verdünnen mit 75 ccm neutralem A. mit $^1/_{10}$-n. NaOH titrieren (Indicator 5 ccm 1%ig. alkoh. Alkaliblaulsg.). Es ergab sich, daß Naturasphalte eine beträchtliche SZ. besitzen, z. B. Trinidad 15,70—16,20 im ersten Destillate, 7,90—8,40 im zweiten Destillate, Bermuda 9,60—9,80, resp. 3,20—3,60, während die Werte bei Ölasphalten stets beträchtlich unter 1,0 liegen. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die VZVZ. für Asphalte bestimmt, indem 5 g (aschefreier) Asphalt, in 30 ccm Bzl. gel., mit 50 ccm n. KOH (alkoh.) durch Kochen am Rückfluß verseift wurden. Auf Zimmertemp. abkühlen, mit 250 ccm 95%ig. A. verd. und mit n. H_2SO_4 zurücktitrieren (Indicator Alkaliblau). Trinidadasphalt ergab so VZ. 40,0, Bermuda 28,0, während Ölasphalte Werte um 10 herum gaben. Nachstehende Tabelle bringt den Vers. zur Identifizierung von Asphaltproben auf Grund der Werte von nicht flüchtiger Kohle, Asche, VZ. und SZ.:

Nr.	Nicht flüchtige Kohle %	Asche %	SZ. des ersten Destillats	SZ. des zweiten Destillats	VZ.	Die Probe kennzeichnet sich als
1	12,30	4,90	9,6	3,6	29,8	Bermuda
2	9,95	35,60	15,9	8,1	36,0	Trinidad
3	15,85	Spuren	0,16	0,08	11,2	Californien
4	10,10	Spuren	0,12	0,18	7,4	Maltha Californien
5	14,60	2,21	4,9	1,2	19,3	Bermuda 1 : 1
6	14,15	2,94	4,7	0,9	22,0	Californien + Bermuda 3 : 7
7	16,87	0,20	0,24	0,05	9,8	Mexiko
8	17,24	0,22	0,22	0,09	10,7	Mexiko

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 286—89. April 1914. [11/11. 1913.] New York City. Dept. of Public Works. Borough of Manhattan.) GRIMME.

H. Kantorowicz, *Über Erdöl und Erdwachs.* Erwiderung auf die von HOLDE (S. 1226) aufgestellten Behauptungen. (Chem.-Ztg. **38**. 494—95. 16/4. [28/2.].) JUNG.

L. Edeleanu, *Über Trennung der Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds.* Das vom Vf. eingeführte technische Verf. der Behandlung der Erdöldestillate mit fl. SO_2 bei tiefer Temp. läßt sich auch als Laboratoriumsmethode für die *Best. der aromatischen und cyclischen ungesättigten KW-stoffe in Petroleumdestillaten* verwenden. Die aromatischen und cyclischen ungesättigten KW-stoffe lösen sich in fl. SO_2 auf, während die Paraffin- u. Naphthen-KW-stoffe fast ungel. bleiben. — Man bedient sich folgender Gefäße: 1. Einer starkwandigen, graduierten Bürette von 200 ccm Inhalt, beiderseits birnenförmig ausgeblasen, mit gegen Hinausdrücken geschütztem Ablaßhahn; 2. eines starkwandigen, zylindrischen, graduierten Gefäßes von 230 ccm Inhalt mit ebensolchem Ablaßhahn; 3. je eines Kühlbades für die Gefäße 1 und 2 (zwei konzentrisch ineinander reichende Blechzylinder, außen mit Korkplatten isoliert; der äußere Zylinder enthält eine Kältemischung, der innere ein Leuchtöldestillat als kälteübertragende Fl.); 4. eines Kolbens mit graduiertem Hals u. Seitenansatz zum Abfüllen; 5. eines Spritzgefäßes für fl. SO_2, bestehend aus einem evakuierten Dewargefäß mit Spritzvorrichtung. — Man füllt die graduierte Bürette mit 50 ccm des zu untersuchenden Destillates und das zylindrische Gefäß mit einer dem doppelten Gewicht des Destillates entsprechenden Menge SO_2 und läßt beide im Kühlbad auf —12° abkühlen. Hierauf verbindet man das zylindrische Gefäß mittels eines dichtschließenden Korkstopfens mit der Bürette und verstärkt die Verb. durch Kupferdraht oder durch geeignete, beide Gefäße aneinander haltende Klemmen. Man läßt nun aus dem zylindrischen Gefäß so viel SO_2 in die Bürette fließen, bis sich im unteren Teil der Bürette nach dem Umschütteln eine geringe, nicht mehr verschwindende Flüssigkeitsschicht bildet, u. läßt $^1/_3$ des noch übrigbleibenden SO_2 in die Bürette einfließen. Man kühlt von neuem bei —12°, schüttelt durch u. zieht die untere Flüssigkeitsschicht in ein Dewargefäß ab. In gleicher Weise verfährt man mit den übrigen $^2/_3$ der SO_2 u. läßt jedesmal die Schwefeldioxydlsg. in dasselbe Gefäß hineinfließen. In der Bürette verbleiben die nicht gel. gesättigten KW-stoffe. — Bei hochsd. Destillaten (Gasöl, Schmieröl) genügt es, aus den beiden gewonnenen Prodd. das SO_2 zu verdunsten und die Mengenverhältnisse der beiden KW-stoffgruppen entweder durch direktes Wägen oder aus dem spez. Gewicht der beiden gewonnenen Prodd. zu errechnen. — Bei niedrigsd. Destillaten (Bzn., Leuchtöl) wird die schweflige S. nicht verdampft, sondern mittels einer alkal. Lsg. absorbiert. Nachdem man die SO_2-Lsg. abgelassen hat, verbindet man die Bürette mittels Korkstopfens u. läßt unter Rühren die mit SO_2 behandelte Ölschicht in eine Alkalilsg. fließen, lüftet nach der Neutralisation und dem Abkühlen des Kolbeninhalts den Stopfen und läßt durch den Seitenansatz so lange W. zufließen, bis sich das gesamte Öl im graduierten Teil des Halses gesammelt hat. Man liest das Volumen der Ölschicht ab, bestimmt das spez. Gewicht und berechnet aus den erhaltenen Daten die Menge der gesättigten KW-stoffe. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewicht des ursprünglichen Destillates ergibt den Gehalt an aromatischen und cyclischen KW-stoffen. In Tabellen werden die Ergebnisse einer Anzahl Beststt. mit Leuchtölen nach diesem Verf. mitgeteilt. (Petroleum 9. 862—64. 18/3. Berlin.) BLOCH.

Technische Chemie.

V. Hölbling, *Anorganisch-chemische Großindustrie.* Bericht über Neuerungen (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 34—40. 1/3.) BLOCH.

Hermann Stadlinger, *Korrosionen der Dampfkessel durch ungeeignetes Kesselspeisewasser.* Der Vf. bespricht die Wrkg. und Bekämpfung der schädlichen Be-

standteile des *Kesselspeisewassers.* Es sind für die Analyse und Beurteilung der Kesselspeisewässer folgende Punkte zu beachten: 1. Prüfung auf Kesselsteinbildner u. Kesselzerstörer. — 2. Unter den ersteren ist Gips u. SiO_2 besonders zu beachten. — 3. Bei der Prüfung auf korrodierende Stoffe ist besonderes Gewicht auf Abwesenheit, bezw. Armut des W. an Nitriten, $MgCl_2$, Nitraten, NH_3, O, sowie freier u. abspaltbarer CO_2 zu legen. — 4. Der Gehalt an organischen Stoffen, besonders an Humussäuren, ist nicht zu unterschätzen. — 5. Weiche Wässer verdienen wegen ihres Gehalts an SiO_2, CO_2 und Luft Vorsicht. — 6. Bei Kondenswässern ist auf Abwesenheit von Fetten u. O zu achten. — Bei der Bekämpfung mißliebiger Bestandteile des Wassers ist folgendes zu beachten:

1. Das Kesselwasser bedarf einer ständigen Überwachung auf Anhäufung von Salzen, Schlamm usw. — 2. Zum notwendigen Verdünnungsgrad des Kesselwassers ist regelmäßiges Ablassen des Kesselinhaltes erforderlich. — 3. Zur Enthärtung des W. empfehlen sich Wasserreiniger bewährten Systems. — 4. Zuspeisen von hartem W. ist nicht zulässig. — 5. Beim Zuleiten von Speisewasser ist Einpumpen von Luft zu vermeiden. — 6. Ein guter Wasserkreislauf in allen gefüllten Kesselteilen, sowie die Abwesenheit von fettigen Rückständen verhüten den Ansatz von korrosiven Gasbläschen. — 7. Schutzanstriche dürfen nicht verseifbar sein. — 8. Bei Abwesenheit von freier oder abspaltbarer CO_2 sind die im Original niedergelegten Vorsichtsmaßregeln anzuwenden. — 9. Bei der Wahl von Vorwärmern ist auf die Möglichkeit einer raschen und genügend hohen Erhitzung des W. Gewicht zu legen. — 10. Für die Wasserstandgläser empfiehlt sich Jenaer Glas. Rohgußarmaturen sollen zinkarm sein. — 11. Kesselspeisewässer, die in der Nähe von Aborten usw. geschöpft werden, bedürfen einer zeitweiligen Kontrolle auf ihren Reinheitsgrad. — 12. Geheimmittel sind mit Vorsicht zu verwenden. (Seifenfabrikant **34**. 179—81. 25/2. 208—10. 4/3. 236—38. 11/3. 261—64. 18/3. Chemnitz.)

SCHÖNFELD.

Welwart, *Korrosionen der Dampfkessel durch ungeeignetes Kesselspeisewasser.* (Vgl. STADLINGER, vorst. Ref.) Die Erfahrungen des Vfs. auf dem Gebiete der Wasserreinigung und der Enthärtung des W. über Permutit stimmen mit den von STADLINGER gemachten Beobachtungen nicht überein. (Seifenfabrikant **34**. 296 bis 297. 25/3.)

SCHÖNFELD.

A. Silbermann, *Über die Sterilisation des Wassers durch ultraviolette Strahlen.* Auf Grund der Verss. ist das Verf. der Gewinnung sterilen Trinkwassers mit Hilfe der durch Quecksilberdampfquarzlampen erzeugten ultravioletten Strahlen bei richtiger Anordnung und Kontrolle als durchführbar zu bezeichnen. Voraussetzungen für die richtige Wrkg. des App. sind: Stromstärke und Spannung sind für den zu benutzenden App. genau einzustellen u. zu kontrollieren. Die Durchflußgeschwindigkeit darf eine bestimmte Höhe, die je nach der Qualität des W. festzustellen ist, nicht überschreiten. Das W. darf einen bestimmten Trübungs- u. Färbungsgrad nicht überschreiten, außerdem darf der Gehalt an gel. organischer Substanz (Kolloidstoffe) nicht zu groß sein. Geringere Grade der Trübung und Färbung, wie sie im allgemeinen in Frage kommen, beeinträchtigen das Sterilisationsvermögen für ultraviolette Strahlen nicht. Bei klarem W. spielt die Keimzahl bis zu mehreren Millionen pro ccm keine Rolle. Die Quecksilberdampflampe, Type NOGIER-TRIQUET M. 5, mit der die Verss. angestellt worden sind, kann für Hospitäler, chirurgische Kliniken und zu Militärzwecken Verwendung finden und liefert, wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind, ein keimfreies W. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77**. 189—216. 1/4. Bern. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.)

PROSKAUER.

J. **Nikitinsky**, *Die Biologie der Korkbildung in Faulbassins.* Die Arbeit befaßt sich mit den biologischen Vorgängen in Faulräumen von Abwasserbassins u. namentlich mit der B. der Schwimmschicht in denselben; gleichzeitig sind auch Verss. geschildert, die die B. der Schwimmschicht in mit verschiedenen organischen Stoffen künstlich verunreinigtem W. dartun. Vf. beschreibt die Organismen, Bakterien, Infusorien, Fliegenlarven usw., welche zur B. der Schwimmschicht beitragen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **40**. 449—57. 4/4. Moskau.) PROSK.

Otto Ruff, *Über die Herstellung feuerfester Gegenstände für Temperaturen über 2000° in Öfen mit reduzierender Atmosphäre.* Der erste Teil dieser Arbeit ist im wesentlichen nach Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 373; C. **1913**. II. 1201 referiert worden. — Der zweite Teil gibt Verss. über die *Herst. und über das Glasieren von über 2000° feuerfesten Gegenständen* (gemeinschaftlich mit **Hermann Seiferheld** und **Oswald Bruschke**) wieder. Die Resultate erbringen den Beweis für die Richtigkeit der früher vertretenen Auffassung. Mit *Zirkondioxyd als Grundmasse* lassen sich ziemlich dichte *Tiegel* herstellen, welche in evakuierten Kohlerohrwiderstandsöfen bis über 2200° brauchbar sind. Nützliche Zusätze sind trockne Stärke, da solche das Pressen erleichtert, und Magnesiumoxyd, welches die Schwindung bei niedriger Temp. erhöht. Über 2000° verschwindet das Magnesium allmählich wieder aus dem Tiegelscherben. Völlig dicht wurden diese Tiegel allerdings bis jetzt nicht erhalten. — Die Zirkontiegel haben nützliche Dienste geleistet bei der Aufnahme geschmolzener Wolframlegierungen u. bei den Beststt. der Siedepunkte von reinem Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel.

Hinsichtlich der Frage: Lassen sich auch *Carbide als Grundlage für dicht brennende oder dicht glasierbare Massen* verwenden? ließ sich zeigen, daß die Herst. von dichten Gefäßen mit *Titancarbid* als Grundmasse überaus schwierig ist. Möglicherweise wird man durch Zumischen geeigneter anderer Carbide in kleinen Mengen zum Titancarbid noch bessere Erfolge erzielen können; die Voraussetzung hierfür ist, daß man die Tempp. des Schmelzens und Sinterns vom Scherben weiter auseinander rückt. Anscheinend kommt neben dem Titancarbid nur noch das Zirkoncarbid in Betracht. Aussichtsvoller erscheint zurzeit das Glasieren von Kohlegegenständen zwecks Dichtung. — Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens Heft 147. 31 SS. [24/7. 1913.]; Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 389—400. 5/5. [16/3.] Danzig-Langfuhr.) BLOCH.

K. Leo, *Über die Färbungserscheinungen des Ammoniumsulfats.* Das von den Kokereien auf den Markt gebrachte schwefelsaure Ammoniak ist nur in den seltensten Fällen von nahezu weißer Farbe. Meistenteils ist das Salz schwach grau gefärbt, bisweilen auch blau, rot, braun u. gelb, was jedoch keinerlei Grund zu Beanstandungen geben dürfte, da die äußerst geringen, oft aber recht stark färbenden Beimengungen ohne jeden Einfluß auf den Wirkungswert des Düngemittels sind. — Der Vf. untersucht nun die Ursache dieser Färbungserscheinungen und findet als solche teils die Art der Salzgewinnung (Arbeiten in offenen oder geschlossenen Kästen, nach dem direkten oder indirekten Verf.), teils Betriebsstörungen, teils Verunreinigungen der zur Salzgewinnung benutzten 60-grädigen Schwefelsäure. — Die Graufärbung rührt einesteils von mitgerissenen Teerbeimengungen her, welche mit dem bloßen Auge als dunkle Pünktchen erkennbar sind, anderenteils von dem aus einem Kupfer- oder Bleigehalt der S. resultierenden Kupfersulfid oder Bleisulfid. Die durch Kupfersulfid bewirkte Färbung wird beim Lagern infolge Oxydation desselben geringer, die durch Bleisulfid bewirkte nicht. Die Braun- und Gelblichbraunfärbung ist meistens auf teerölartige Verunreinigungen zurückzuführen. Der ausgeprägt gelbe Ton rührt von beigemengtem

Arsentrisulfid oder Cadmiumsulfid her, infolge eines Arsengehaltes oder Cadmiumgehaltes der Schwefelsäure. — Um versuchsweise festzustellen, in welcher Weise die einzelnen in den Handelssäuren vorkommenden Verunreinigungen färbend auf das schwefelsaure Ammoniak einwirken, hat der Vf. ein Verf. zur Best. der Farbkraft einzelner Handelssäuren ausgearbeitet, wegen dessen auf das Original verwiesen werden muß. (Stahl u. Eisen **34**. 439—45. 12/3. Wattenscheid.) BLOCH.

W. Heike, *Welche Rolle spielt das Manganoxydul im gefrischten Eisen?* Es wird dargelegt, wie in erster Linie durch das Manganoxydul, MnO, die Gesetzmäßigkeiten der Kohlenoxydbildung bei der Desoxydation, bei dem Abkühlen und Erstarren von *Flußeisen* bestimmt werden. Dabei wird nachgewiesen, daß unter geeigneten Bedingungen das Manganoxydul sich nicht allein, sondern gemeinsam mit Eisenoxydul, FeO, ausscheidet. Das im Manganoxydul gel. Eisenoxydul veranlaßt hauptsächlich die Oxydation des Kohlenstoffs. Daß das Manganoxydul fähig ist, dem fl. Eisen Eisenoxydul zu entziehen, hat große Bedeutung für die Desoxydation, weil sich diese bei zweckentsprechender Ausführung wesentlich verbilligen läßt. Die Möglichkeit, die Desoxydation wirtschaftlicher als bisher zu bewerkstelligen, ist vorhanden, und zwar auf zwei näher gekennzeichneten Wegen. (Stahl u. Eisen **34**. 433—39. 12/3. Freiberg i/Sa.) BLOCH.

Fritz Emslander, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 164—68. 28/3. — C. **1914**. I. 1029.) SCHÖNFELD.

W. V. Cruess und **C. J. Hintze**, *Die Herstellung von unvergorenem Traubensaft in Californien.* Californien produziert jährlich ca. 360 000—450 000 l unvergorenen Traubensaft. Die Vff. schildern ausführlich die Herst. und Konservierung desselben. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 302—4. April 1914. [1/12. 1913.] Berkeley. Önolog. Lab. Experim. Station der Univ. of California.) GRIMME.

J. Davidsohn, *Reisöl und Reisfett.* Beim Lagern scheidet sich aus dem *Reisöl* ein festes Fett aus, über dem sich das fl. Öl befindet. Diese beiden Anteile, das *flüssige Reisöl* und das *feste Reisfett*, wurden vom Vf. einer eingehenden Unters. unterzogen. — Flüssiges Reisöl: Farbe dunkelgrün; $D.^{15}$ 0,918; SZ. 98,56; Prüfung im Butterrefraktometer bei 25° = 67,8 Skalenteile; VZ. 198,44; Jodzahl 108,5; W. 0,32%; verseifbares Öl 99,47%. Aus dem Öl lassen sich gute Schmierseifen herstellen. — Festes Reisfett: dunkelgrün; $D.^{15}$ 0,924; SZ. 124,30; Prüfung im Butterrefraktometer bei 50° = 44,7 Skalenteile; F. 46,0°; E. der Fettsäuren 39,6°; VZ. 197,21; Jodzahl 74,11; W. 0,43%; verseifbares Fett 99,43%. Das Fett eignet sich zur Herst. von Riegelseifen und verseift sich leicht. (Seifenfabrikant **34**. 178—79. 25/2.) SCHÖNFELD.

Henry Mayer, *Das Stearinpech.* Das *Stearinpech*, *Palmpech* oder *Stearinteer* ist ein Goudron, der bei der Fettsäuredest. als Rückstand zurückbleibt. Es besteht aus Fettsäuren, deren Estern, Oxysäuren, Lactonen, KW-stoffen, Asphalten, sowie unl. C (Koks) u. Metallverbb. Es wird in Gemischen als Kabelwachs, zur Herst. von Walzenfett, von lackartigen Anstrichmitteln, die eine hohe Temp. aushalten sollen usw., verwendet. (Seifensieder-Ztg. **41**. 394. 8/4.) SCHÖNFELD.

G. v. Georgievics, *Die Sorptionstheorie, eine neue Theorie des Färbeprozesses.* Kurze Zusammenfassung der Resultate des Vfs. (vgl. S. 600 und 1150 und frühere Arbeiten). (Chem.-Ztg. **38**. 445—46. 7/4.) HÖHN.

Manfred Ragg, *Lack- und Farbenindustrie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1913. (Farbenzeitung **19.** 1238—40. 7/3. 1298—1300. 14/3. 1353—56. 21/3. 1413—14. 28/3.) BLOCH.

C. B. Cochran und **J. H. Perkins**, *Die relativen Werte einiger ätherischen Öle als Konservierungsmittel für Rohrzuckerlösungen.* Aus den mit den verschiedensten äther. Ölen und Zuckerlsgg. verschiedener Stärke angestellten Verss. ergibt sich, daß Citronenöl die beste konservierende Kraft ausübt, in absteigender Reihenfolge kommen Sassafras, Sternanis, Zimt, Fenchel, Birke und Orange. Je frischer der Sirup, desto intensiver die Konservierungskraft der äther. Öle. Betreffs der Versuchsanordnung und des Tabellenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 304—6. April 1914. [17/10. 1913.] Philadelphia.) GRIMME.

C. B. Cochran und **J. W. Perkins**, *Der relative Wert einiger ätherischer Öle als Konservierungsmittel für Stärkesirup.* (Vgl. das vorstehende Ref.) Bei Stärkesirup wirken am stärksten konservierend Sassafras- und Corianderöl. Die Verss. berücksichtigen außerdem Anis, Zimt, Krauseminze, Wintergreen, Klee, Pfefferminz, Citronell u. Wacholderbeeren. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 306—7. April 1914. [17/10. 1913.] Philadelphia.) GRIMME.

W. Zänker und **Karl Schnabel**, *Moderne Verbandwatte.* (Vgl. Färber-Ztg. **24.** 260. 280; C. **1913.** II. 907.) Besprechung der Fabrikation von Verbandwatte in Hinsicht auf die damit zusammenhängenden Nachteile bei ihrer Verwendung in der medizinischen Praxis, sowie Kritik von Vorschriften des Deutschen Arzneibuches. Für eine nach jeder Richtung hin gute und speziell für die moderne Art der Wundbehandlung brauchbare Verbandwatte werden folgende Anforderungen gestellt: 1. Sie darf nur aus bestem, langfaserigem, glattgestrecktem und schalenfreiem Baumwollmaterial hergestellt werden. — 2. Linters und andere kurzfaserige und Holzbestandteile enthaltende Baumwollabfälle dürfen nicht mitverwendet werden. — 3. Beim Auseinanderzupfen eines gegen das Licht gehaltenen Watteflöckchens dürfen keine oder nur ganz vereinzelte Staubpartikel sichtbar werden. — 4. Durch die Rk. von SCHWALBE darf mit FEHLINGscher Lsg. keine oder doch nur spurenweise Oxycellulose nachweisbar sein. — 5. Beim Abquetschen mit Lackmuspapier nach dem früher angegebenen Verf. darf das Papier keine rote Färbung annehmen. — 6. Bei der Extraktion im SOXHLETschen App. darf kein Fett zurückbleiben. Der Auszug darf nicht blau oder bläulich erscheinen, was auf einen Bläuefarbstoff hinweisen würde. — 7. Die Watte soll kein rein weißes Aussehen haben, sondern einen Stich ins Gelbliche zeigen. — 8. Gute und zu direkten Verbänden bestimmte Watte soll nicht zu Paketen zusammengepreßt, sondern in dünnen, zusammenhängenden Lagen zwischen reinem Papier aufgerollt werden, wie dies bei einigen amerikanischen Wattesorten schon geschieht. — Der höhere Preis solcher Watte würde in vielen Fällen durch Mindergebrauch und rascheren Heilungsverlauf ausgeglichen werden. (Berl. klin. Wchschr. **1914.** Nr. 9. 9 Seiten. Sep. von den Vff. Barmen. Chem. Lab. Färbereischule der höh. Fachschule f. Textilindustrie.) BLOCH.

M. C. Whitaker und **J. S. Bates**, *Chemische Ausnutzung von Fichtenholzabfällen.* Die Hauptholzquelle der südatlantischen und Golfstaaten ist die Langblattfichte. Ihr Wert liegt in ihrem großen Harzreichtum u. dem ausgezeichneten Holze. Bei der Herrichtung der Hölzer ergeben sich ca. 60% Abfälle. Hiervon fallen ca. 25% im Walde selbst ab (Rinde, dünne Zweige etc.), der Rest ist der

Abfall der Bearbeitung im Sägewerk (Sägemehl, Späne etc.). Vf. macht nähere Angaben über die chemische Ausnutzung der Abfälle auf *Harz, Terpentinöl und Papier*. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 289—98. April. [13/2.] New York. Chem.-techn. Lab. der Columbia Univ.) GRIMME.

O. Dobbelstein, *Über die flammenlose Oberflächenverbrennung*. Es werden Versuchsergebnisse mit dem von BONE gebauten Rauchröhrenkessel für die flammenlose Oberflächenverbrennung von Koksofengas, sowie mit einem von der Berlin-Anhaltigen Maschinenbau-A.-G. gebauten Kessel mitgeteilt und Vorschläge für andere Bauarten gemacht, die sich den Anforderungen des praktischen Betriebes besser anpassen dürften. (Stahl u. Eisen **34**. 561—73. 2/4. Essen) JUNG.

Oscar W. Palmenberg, *Der Zusammenhang der Zusammensetzung der Kohlenasche zu ihrer Schmelztemperatur*. Von größtem Einflusse auf die gute Ausnutzung der *Heizkraft der Kohle* ist die Schlackenbildung, welche dadurch zustande kommt, daß bei einer gewissen Temp. die Aschenbestandteile schmelzen, an und für sich noch brennbare Anteile überziehen und vom Verbrennungssauerstoff abschließen. Je höher die Schlackungstemp., desto besser die Ausnutzung der Kohle. Vf. ging bei seinen Unterss. von der Annahme aus, daß für die Verschlackung hauptsächlich der mehr oder minder große Gehalt der Kohle an Fe u. S in Betracht komme. Es ergab sich, daß der Eisengehalt von untergeordneter Bedeutung ist, dagegen steigt mit sinkendem Schwefelgehalt der Kohle die Schmelztemp. der Asche. Man kann also mit Erfolg die Schwefelbest. an Stelle der umständlichen Best. der Schmelztemp. treten lassen. Für normale Verhältnisse soll der Schwefelgehalt 1,5% nicht überschreiten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 277—79. April 1914. [21/11.* 1913.] New York. 50 East 41st Street.) GRIMME.

Heinrich Koppers, *Einige Bemerkungen über Hochofenkoks*. Der Vf. weist darauf hin, daß die Schnelligkeit und die Gleichmäßigkeit der Verbrennung von *Koks* für den Hochofenbetrieb von größter Wichtigkeit ist, und bespricht die hierfür günstigen Bedingungen. (Stahl u. Eisen **34**. 585—87. 2/4. [März.] Essen.) JUNG.

Edmund O. von Lippmann, *Verwendungen des Petroleums im frühen Mittelalter*. Geschichtliche Abhandlung über die Verwendung von Erdöl. (Chem.-Ztg. **38**. 473—74. 11/4. JUNG.

Leo Steinschneider, *Destillation hochsiedender Öle*. Bericht über Neuerungen auf diesem Gebiet (Dest. des Rohöles) in Österreich. Nach einem auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie gehaltenen Vortrag. (Petroleum **9**. 864—67. 18/3. Brünn-New York.) BLOCH.

Jalade, *Das Gerben von Häuten*. Ein Sammelbericht über den Begriff des Gerbens, die einzelnen Gerbstoffe, die Theorie des Gerbens, moderne Gerbverfl. u. Lederanalysen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications **7**. 85—97. März; 152—58. April. Vanves [Seine]. Lab. du Magazin d'Habillement.) GRIMME.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 273312 vom 19/3. 1913. [27/4. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen*, darin bestehend, daß man diazotierbare Farbstoffe oder

auch geeignete ungefärbte Aminokörper auf die Faser auffärbt, druckt oder klotzt, dann diazotiert und mit *m-Diaminobenzidin* entwickelt. Die erzeugten Färbungen zeichnen sich vor den mit den üblichen Entwicklern, wie β-Naphthol, m-Toluylendiamin, erhaltenen Färbungen durch ihre überlegene Lichtechtheit aus.

Kl. 8n. Nr. 272527 vom 3/9. 1913. [3/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 272526.)

Karl Gross, Bingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Drucken auf Geweben.* In dem Hauptpatent wird die Herst. von Drucken auf Geweben im Stein- und Buchdruck beschrieben, wobei die mit Firnis oder Öl feinst verriebenen Farbstoffe auf mit Alkali und Reduktionsmittel vorbehandelten Geweben aufgedruckt oder auf die mit diesen Druckfarben bedruckten Gewebe nachträglich Alkali und Reduktionsmittel aufgetragen und die Fixierung der Farben durch Dämpfen bewirkt wird. Es wurde gefunden, daß das zur Fixierung dienende Reduktionsmittel auch der firnishaltigen Steindruck- oder Buchdruckfarbe vorteilhaft zugesetzt werden kann. In diesem Falle kann das Reduktionsmittel aus der Vorpräparation der Gewebe weggelassen oder sehr verringert werden.

Kl. 10b. Nr. 273314 vom 6/8. 1912. [25/4. 1914].

James Tarbotton Armstrong, London, und **James Mordan**, Walters Ash, Hughenden, Bucks, England, *Verfahren zum Festmachen flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Härten einer aus Kohlenwasserstoffen mit Leim oder leimartigen Körpern und Wasser gebildeten Emulsion.* Es wird das Erhärten durch krystallisierten Eisenvitriol bewirkt.

Kl. 12g. Nr. 273218 vom 18/10. 1912. [28/4. 1914].

O. Knöfler & Co., Chemische Fabrik, Plötzensee b. Berlin, *Verfahren zur Ausführung von gegen Sauerstoff (Luft) empfindlichen chemischen Reaktionen in einer inerten Atmosphäre*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktionsgemischen feste oder fl. Körper beimischt, die beim Erhitzen eine die Oxydation verhindernde Atmosphäre geben. Auf diesem Wege sind z. B. leicht oxydierbare Metalle, wie *Zirkon*, *Thorium*, *Cerium*, *Titan*, *Vanadin* u. a., bezw. Legierungen derselben aus ihren Verbb., denen ungefähr 5—10% *Trioxymethylen* beigemischt war, durch Erhitzen mit metallischem Calcium bereitet worden.

Kl. 12i. Nr. 273316 vom 16/3. 1913. [25/4. 1914].

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, *Austragvorrichtung für Salzsiedeanlagen mit Flachpfannenbetrieb.* Es ist über der Tropfbühne eine Längsrinne angeordnet, in welche das Salz aus der Flachpfanne zunächst mittels eines endlosen Förderorgans (z. B. Drahtseil oder Ketten mit Teller) gelangt, um dann aus der Längsrinne über die Tropfbühne verteilt werden zu können. Die über der Tropfbühne angeordnete Längsrinne ist mit den Fächern der Tropfbühne entsprechenden Öffnungen versehen, die mit Schiebern verschlossen werden können.

Kl. 12n. Nr. 273064 vom 12/12. 1912. [28/4. 1914].

Wilhelm Buddeus, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von eisenfreien Zinklaugen aus eisenoxydulhaltigen Zinklaugen.* Die Laugen werden mit so viel Basen oder Carbonaten versetzt, daß sämtliches Eisenoxydul und Zinkoxyd ausgefällt wird, worauf zwecks Oxydation des Eisenoxyduls in Eisenoxyd das Gemisch bei Luftzutritt getrocknet wird, um die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd durch SS. zu ermöglichen.

Kl. 12n. Nr. 273609 vom 28/8. 1913. [30/4. 1914].

(Die Priorität der japanischen Anmeldung vom 8/9. 1912 ist beansprucht.)

Shunjiro Araki, Osaka, Japan, *Verfahren zur Herstellung reiner Zinkvitriollösungen aus Zinkerzen.* Die in einer doppelschwefelsauren Natriumlsg. aufgelösten Erze werden der Wrkg. von metallischem Zink unterworfen, wonach das durch ein Alkali neutralisierte und dann oxydierte Prod. bei Ggw. von wasserhaltiger Kieselsäure zum Sieden gebracht wird.

Kl. 12o. Nr. 273321 vom 10/5. 1913. [24/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetessiganilidderivaten.* Es wurde gefunden, daß man durch Erhitzen von *Acetessigester* mit *p-Aminobenzoesäureestern* für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln *Acetessiganilid-p-carbonsäureester* in vorzüglichen Ausbeuten erhält. Die Prodd. haben sich als wertvolle Zwischenprodd. zur Farbstoffdarst. erwiesen. *Acetessiganilid-p-carbonsäureäthylester*, F. 125°, *Acetessiganilid-p-carbonsäuremethylester*, F. 119°, u. *Acetessiganilid-p-carbonsäurebenzylester*, F. 129°, sind l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Kl. 12o. Nr. 273219 vom 26/3. 1913. [24/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257641; C. 1913. I. 1246.)

Felix Heinemann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten arsen- und phosphorhaltiger Fettsäuren*, darin bestehend, daß man von in der Säuregruppe substituierten Derivaten der SS. der Acetylenreihe ausgeht oder die nach den Verff. des Hauptpat. und seiner Zusätze erhältlichen arsen- und phosphorhaltigen SS. in ihre Säurederivate, mit Ausnahme der Salze, überführt. — *Behenolsäuremethylester* liefert mit *Arsentrichlorid* bei 135° den *Chlorarsenobehenolsäuremethylester*, eine braune, ölige Fl., ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. — *Chlorarsenostearolsäureäthylester* (aus Chlorarsenostearolsäure, Äthylalkohol und Schwefelsäure) ist ein braunes Öl, unl. in W., ll. in Chlf. und Bzl. — *Behenolsäuremethylester* gibt mit Arsenigsäureanhydrid und Thionylchlorid bei 140° den *Chlorarsenobehenolsäuremethylester*, ölige Fl., ll. in Ä. und Bzl. — Das aus Behenolsäure, Phosgen und Pyridin dargestellte *Behenolsäureanhydrid* (fast farblose Krystalle, F. 48°) gibt mit Arsentrichlorid bei 140° *Chlorarsenobehenolsäureanhydrid*, braune, ziemlich feste M., ll. in Bzl. und Chlf. — *Bromarsenobehenolsäureanhydrid* (braune M., in Bzl. u. Chlf. ll.) wird aus Bromarsenobehenolsäure, Pyridin und Phosgen dargestellt. — *Chlorphosphorbehenolsäure* (aus Behenolsäure u. Phosphortrichlorid bei 140°) gibt mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure den Methylester, hellrotes, dickfl. Öl. — *Chlorarsenobehenolsäureanilid* (aus Chlorarsenobehenolsäure, Thionylchlorid und Anilin) ist eine dunkelgefärbte, salbenartige M.; aus der alkoh. Lsg. scheidet sich beim Stehen mit alkoh. Kalilauge *Behenolsäureamid* aus.

Kl. 12p. Nr. 273444 vom 20/3. 1913. [27/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-N-1,1'-oxazin. 2-Methoxy-1,1'-dianthrimid*, erhältlich aus 1-Chloranthrachinon u. 1-Amino-2-methoxyanthrachinon, rotbraune Nadeln aus Nitrobenzol, liefert beim Erhitzen mit kondensierenden Mitteln, wie Borsäure und H_2SO_4, das *Anthrachinon-N-1,1'-oxazin* des Pat. 266945.

Kl. 12q. Nr. 273322 vom 24/9. 1912. [25/4. 1914].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Reduktion von aromatischen Nitrokörpern*, darin bestehend, daß man die vergasbaren Nitrokörper zugleich mit einem reduzierend wirkenden Gase, wie Wasser-

stoff oder Wassergas, durch eine mit fein verteiltem Eisenoxydul oder Eisenoxyduloxyd beschickte und auf höhere Temp. erhitzte Röhre leitet Aus Nitrobenzol erhält man auf diese Weise *Anilin.*

Kl. 12r. Nr. 273324 vom 28/7. 1912. [25/4. 1914].

Felix Maximilian Adolphe Alexandre Melchior, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zum Abdampfen oder Destillieren emulsionsartiger Flüssigkeiten oder Massen mit starker Schaumbildung.* Der beim Kochen aufsteigende Schaum wird in einem Strom von verhältnismäßig geringer Stärke gegenüber dem gesamten Querschnitt des Verdampfungsraumes nach oben zu den beheizten Flächen geleitet, um neben dem bekannten Niederschlag des Schaumes eine vollkommene u. rasche Verdampfung der Schaumblasen selbst zu erzielen.

Kl. 22e. Nr. 273340 vom 11/6. 1913. [25/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indigo, dessen Homologen und Substitutionsprodukten.* Es wurde gefunden, daß man *o-Aminoacetophenon*, sowie dessen Homologe und Substitutionsprodd. durch Erhitzen mit Schwefel in die zugehörigen *Indigofarbstoffe* umwandeln kann. Das Verf. kann ohne oder mit Anwendung von Lösungs-, bezw. Verdünnungsmitteln ausgeführt werden; als solche eignen sich z. B. hochsiedende KW-stoffe, Naphtha, Chinolin und andere. Aus *o-Aminoacetophenon* und *Schwefel* entsteht bei 210—230° unter Schwefelwasserstoffentw. *Indigo;* aus *5-Brom-2-aminoacetophenon* erhält man *Dibromindigo*, aus *2-Amino-1-acetonaphthon* den *β-Naphthindigo.*

Kl. 22e. Nr. 273536 vom 15/8. 1912. [27/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* Es wurde gefunden, daß die Derivate der halogenierten *2,3-Naphthisatine*, in denen das *α*-Ketosauerstoffatom durch leicht austauschbare Reste, wie Chlor, den Anilrest u. a. ersetzt ist, sich mit den zur Darst. von indigoiden Farbstoffen gebräuchlichen Komponenten, wie *α-Naphthol*, *α-Anthrol*, *α-Oxyanthranol*, *Indoxyl*, *Oxythionaphthen*, *Carbazol* und ähnlichen zu indigoiden Farbstoffen kondensieren lassen, welche sich durch ihre wertvollen Nuancen u. vorzüglichen Echtheitseigenschaften auszeichnen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von *α-Anthrol* mit dem aus *Brom-1-chlor-2,3-naphthisatin*, F. 313°, dargestellten *α*-Chlorid.

Kl. 22e. Nr. 273537 vom 30/8. 1912. [25/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indirubinähnlich konstituierter Küpenfarbstoffe.* Man gelangt zu indigoiden Küpenfarbstoffen von indirubinähnlicher Konstitution, wenn man Halogenderivate des *2,3-Naphthisatins* mit *Oxythionaphthen*, *Indoxyl* u. ähnlichen die Gruppe $CH_2 \cdot CO$ enthaltenden Körpern oder deren Substitutionsprodd. kondensiert. Die so erhältlichen Farbstoffe färben die Textilfaser aus der Küpe in wertvollen echten Nuancen an. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Dichlor-2,3-naphthisatin*, F. 259°, mit Oxythionaphthen und mit Indoxyl.

Kl. 22g. Nr. 273343 vom 12/6. 1913. [29/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 234264; C. **1911**. I. 1662.)

Sigmund Schwimmer, Budapest, *Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Ölfarben- und Lackanstriche*, darin bestehend, daß einer der Bestandteile des im Hauptpatent geschützten Gemisches (Tetrachlor-

kohlenstoff, Trichloräthylen, Pentachloräthylen) durch Tetrachloräthan ersetzt, bezw. dem Gemisch Tetrachloräthan zugegeben wird.

Kl. 22g. Nr. 273344 vom 13/7. 1913. [29/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 234264; früheres Zus.-Pat. 273343; s. vorst. Ref.)

Sigmund Schwimmer, Budapest, *Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Ölfarben-, Lackanstriche u. dgl.* Es hat sich gezeigt, daß einer oder mehrere der im Hauptpatent genannten Bestandteile des Gemisches oder das gesamte Gemisch auch ersetzt werden kann durch andere Halogensubstitutionsprodd. der Methan- und der Benzolreihe, bezw. durch solche halogenisierte KW-stoffe dieser Art und insbesondere der Benzolreihe, welche außer durch Halogen auch noch in anderer Weise substituiert sind, wie z. B. halogenisierte Amine, Phenole u. dgl.

Kl. 22h. Nr. 273347 vom 28/2. 1913. [27/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 272465; C. **1914**. I. 1474.)

Ernst Ferd. Waentig, Großenhain i. S., *Verfahren zur Gewinnung eines Leinölfirnisersatzes*, dadurch gekennzeichnet, daß der Behandlung mit Heißdampf eine Erhitzung der Öle mit W. unter Druck vorausgeschickt wird.

Kl. 38h. Nr. 273481 vom 20/2. 1913. [27/4. 1914].

Emil Trutzer, Freiburg i/B., *Verfahren zum Färben, Konservieren und Feuerfestmachen und zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Holz und Cellulose als Hauptbestandteile enthaltenden Materialien.* Diese Materialien werden mit Lsgg. von Estern, Estersäuren u. Salzen der Estersäuren der Di- oder Trithiokohlensäure, z. B. mit äthylxanthogensaurem Natrium oder mit Viscose, behandelt.

Kl. 39b. Nr. 273261 vom 23/8. 1912. [23/4. 1914].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Chlor als Kondensationsmittel.* Es werden die Phenole zunächst mit einem Teil der erforderlichen Menge Formaldehyd bei Ggw. von Chlor und sodann mit der Restmenge des Formaldehyds bei Ggw. von Chilesalpeter erhitzt, worauf nach beendeter Rk. ein weiteres Erhitzen auf über 120° liegende Tempp. erfolgt.

Kl. 39b. Nr. 273482 vom 22/11. 1912. [27/4. 1914].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur Einführung von Eiweiß in Kautschuk*, dadurch gekennzeichnet, daß mit Kalk, Magnesia oder äquivalenten Mitteln hergestellter Eiweißkleister in kautschukartige Materialien eingeführt und hernach mit Mitteln nachbehandelt wird, die gleichzeitig das Eiweiß und die Kalk-, bezw. Magnesiaverbb. unl. machen, beispielsweise mit Rauch oder mit Gerbstofflsgg.

Kl. 40a. Nr. 273046 vom 14/2. 1913. [17/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268142; C. **1914**. I. 320.)

Nicolas Henri Marie Dekker, Paris, *Verfahren zur Behandlung von oxydischen Erzen*, dadurch gekennzeichnet, daß zum Sulfatisieren von Eisenoxyd, Zinnstein, Chromeisenstein dem durch das Reagens des Hauptpatents zu behandelnden Erz Magnesiumsulfat oder Kohle oder Schwefel zugesetzt werden.

Kl. 40a. Nr. 273047 vom 13/6. 1913. [20/4. 1914].

Adolphe Desgraz, Hannover, *Verfahren und Ofen zur Scheidung und Gewinnung von Metallen und Metalloxyden aus flüssigen Schlacken und Schmelzen.*

durch Anwendung von Reduktionsmitteln allein oder in Verbindung mit Reaktionsmitteln im Flammofen, dadurch gekennzeichnet, daß die satzweise oder ununterbrochen in den Ofen einfließende und dort mit den entsprechenden Mitteln zu behandelnde flüssige Schlacke oder Schmelze zwecks allmählicher und stetiger Scheidung der Metalle unter steter Vergrößerung ihrer Oberfläche u. Verringerung ihrer Geschwindigkeit der heißesten Stelle des Ofens selbsttätig zuströmt, während gleichzeitig die leichtere, ärmer gewordene Schlacke von der reicheren und schwereren Schlacke oder Schmelze getrennt wird, so daß die mit der fortschreitenden Bewegung ärmer werdenden Teile des Bades einer immer stärker werdenden Einw. der Flamme ausgesetzt werden, bis sie, von den betreffenden Metallen oder Metalloxyden befreit, an der heißesten Stelle des Ofens kontinuierlich aus dem Ofen austreten.

Kl. 40a. Nr. 273363 vom 20/7. 1912. [27/4. 1914].

Henry Livingstone Sulman und **Francis William Macan**, London, *Verfahren zur Vorbereitung von geblasenem Zinkoxyd für die nachfolgende Reduktion in Retorten durch Brikettieren.* Es wurde gefunden, daß durch Hinzufügung einer geringen Menge kaustischen Natrons oder Soda zu den geblasenen Zinkoxyden und durch Erhitzen auf eine Temp. von 600—700° die M. ungefähr auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens zusammenschrumpft u. in ihrer molekularen Struktur so verändert wird, daß sie durch Hinzufügung von bekannten Bindemitteln, wie bituminöse Kohle, Pech, Melasserückstände u. dgl., leicht brikettiert werden kann.

Kl. 40a. Nr. 273483 vom 5/4. 1913. [27/4. 1914].

Erich Langgnth, Neerpelt, Limbourg, Belgien, *Verfahren zur Verarbeitung von Silber-Blei-Zinkerzen durch Schmelzen derselben mit Chlorzink oder seinen Doppelsalzen und Fällen des Bleies aus wässeriger Lösung.* Zwecks Gewinnung des Bleies aus wss. Lsg. wird die feurigflüssige Schmelze, in welcher das gesamte Erz nebst Gangart suspendiert ist, in W. gegossen, wobei sofortige Lsg. durch die Granulation der Schmelze und die Erhitzung des W. eintritt. In dieser h. und chlorzinkhaltigen Fl. bleibt das Bleichlorid gelöst.

Kl. 42c. Nr. 273050 vom 21/6. 1913. [17/4. 1914].

Heinrich Contzen, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Messung von Flüssigkeits- und Gasmengen* durch Messung der Strömungsenergie. Den Verbindungsleitungen zwischen Meßgerät und Differentialmanometer wird zwischen Meßgerät und Manometer Druckluft oder Druckgas zugeführt, so daß die Messung mit den gleichen Instrumenten erfolgen kann, die sonst für Gasmessungen Verwendung finden.

Kl. 42f. Nr. 273369 vom 5/6. 1913. [28/4. 1914].

August Santer, Ebingen, Württ., *Vorrichtung zur Reiterversetzung bei Präcisionswagen.* Es erfolgt das Heben und Senken durch Vermittelung zweier gekuppelter Zahnbogen, von denen der eine am Ende einer Antriebswelle fest angeordnet ist, während der Lagerzapfen des anderen Zahnbogens zusammen mit einer Gleithülse in einem senkrechten Führungskörper gleitet und mit der Hakenstange verbunden ist. In der Gleithülse befindet sich, um den Reiter während der Versetzung sicher festzuhalten, eine durch einen Anschlag gesteuerte zweite Hülse, die sich derart relativ zur Hakenstange bewegt, daß das Hakenmaul durch eine Verlängerung der zweiten Hülse vor dem Aufsetzen des Reiters geöffnet, jedoch nach dessen Abheben geschlossen wird.

Kl. 45i. Nr. 273571 vom 22/6. 1912. [1/5. 1914].

Chemische Fabrik Schweinfurt, G. m. b. H., Schweinfurt a. M., *Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen*, bestehend aus Schweinfurter Grün oder einer anderen Kupfer-Arsenverb. und festen, bei gewöhnlicher Temp. dissoziierbaren Ammoniumsalzen, insbesondere Ammoniumcarbonat, die unter mäßiger Wärmezufuhr so lange miteinander gemischt werden, bis die Mischung eine blaue Farbe angenommen hat.

Kl. 48d. Nr. 273292 vom 10/12. 1912. [24/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 248857; C. 1912. II. 402.)

Zeno d'Amico, Genua, *Verfahren zur Erzeugung eines gegen die Einwirkung von Seewasser und konzentrierten Säuren oder Alkalien widerstandsfähigen Überzuges auf Aluminium.* Die Aluminiumoberfläche wird zunächst einer Behandlung mit einer Lsg. von kaustischem Alkali unterzogen, sodann, ohne daß das gebildete Aluminat und das überschüssige Alkali vorher abgespült wird, mit einer Lsg. zusammengebracht, welche Kupferchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumeisentartrat, Eisenchlorid, Zinkchlorid und Zinnchlorid enthält, worauf der entstehende metallische Überzug von der daran haftenden Lsg. gereinigt u. geglüht wird.

Kl. 53g. Nr. 273094 vom 14/6. 1912. [18/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 265483; C. 1913. II. 1535.)

Joseph König, Münster i. W., *Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose, Kleb- und sonstigen Begleitstoffen aus cellulosehaltigen Materialien.* An Stelle von Holz werden Gespinstfasern verarbeitet.

Kl. 55c. Nr. 273389 vom 1/12. 1912. [29/4. 1914].

Otto Reinke, Braunschweig, *Verfahren zum Bleichen von aus Spargelabfällen und Spargelkraut durch Behandlung mit Alkalien oder Sulfitlaugen gewonnener Cellulose.* Die fertig gekochte Cellulose wird zunächst mit Permanganatlsg. und hierauf mit schwefliger S. behandelt.

Kl. 78e. Nr. 273401 vom 15/2. 1913. [29/4. 1914].

Carl Alexander Baldus, Charlottenburg, und **Ambrosius Kowastch**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Sprengladungen unter Anwendung von flüssiger Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor dem Bohrloch ein oder mehrere, die fl. Luft enthaltende Behälter aufgehängt u. gehalten werden, die eine lösbare Verb. mit dem Bohrlochinneren haben und in einer Ruhe- und Entleerungslage oder -stellung sofort eingestellt werden können.

Kl. 80b. Nr. 273132 vom 30/7. 1912. [18/4. 1914].

Eva Weidinger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von säure- und hitzebeständigen Platten und Formlingen für Isolier- und andere Zwecke*, darin bestehend, daß man die Bestandteile des Granits, also Feldspat, Glimmer u. Quarz, in Pulverform mit Wasserglas, welches mit einer Lsg. von Kautschuk in Terpentin gemischt ist, zu einer formbaren M. verarbeitet, die noch feucht in Formen gepreßt wird.

Kl. 85a. Nr. 273134 vom 27/7. 1913. [20/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 272271; C. 1914. I. 1475.)

Maximilian Riegel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung keimfreier Mineralwässer und Limonaden.* Alle Einzelbestandteile, wie das W., die Salzlsg. und z. B. die aromatische Zuckerlsg., werden nach dem Verf. des Hauptpat. keimfrei gemacht.

Schluß der Redaktion: den 27. April 1914.