

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 8.

26. August.

Apparate.

K. Evans, *Eine improvisierte Wasserpumpe*. Ein enges Glasrohr wird in den langen Arm eines T-Rohres derart eingeführt, daß sich sein Ende $\frac{1}{8}$ Zoll unterhalb der Verbindung des kurzen T-Rohrarmes befindet. Die innere Röhre wird im T-Rohr durch ein Stück dicken Gummidruckschlauches befestigt, das herausragende Ende wird an die Wasserleitung mit Druckschlauch angeschlossen. (Chem. News 109. 282. 12/6. Tanycoed, Carnavon.)
JUNG.

Otto Goeke, *Sparkochapparat mit selbsttätiger Gasregulierung*. Der im Original ausführlich beschriebene und abgebildete Brenner ist durch die Firma CORNELIUS HEINZ, Aachen, Vincentstraße 15, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 384. 23/6. [5/3.] Esch a. d. Alzette.)
JUNG.

W. Neuberger, *Eine Abänderung des Birektifikators nach A. Golodetz für tiefsiedende Gemische*. Um den GOLODETZschen Birektifikator (Chem.-Ztg. 36. 1051; C. 1912. II. 1325) für niedrig siedende Gemische benutzen zu können, ist es nötig, den den Mantel verlassenden Dampf unter Rückfluß zu kondensieren, das Kondensat durch einen in den seitlichen Ansatzstutzen eingeschmolzenen Trichter aufzufangen und dem Kern durch einen Siphon zuzuleiten. Diesen so abgeänderten App. vertreiben die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin. (Chem.-Ztg. 38. 823. 27/6.)
JUNG.

W. Dautwitz, *Über eine neue Konstruktion einer Lötrohrlampe*. Die Lampe, deren Brennstoff aus 1 Bzl. auf 4 Brennsprit besteht, ist mit einem Gummigebläse verbunden und hat zwei auswechselbare Brenner, von denen der eine eine Lötrohrflamme gibt, während der andere einen kleinen mit Graphit ausgefüllten Schamotteofen heizt. Bei Benutzung des App. wird die Aufmerksamkeit nicht von dem zu untersuchenden Stoff abgelenkt, die Handhabung ist sehr leicht, die Leistungsfähigkeit überraschend groß. (Ztschr. f. prakt. Geologie 22. 277—79. Juli. Paris.)
ETZOLD.

G. Wempe, *Ein neuer gasanalytischer Apparat*. (Chem.-Ztg. 38. 794—95. — C. 1914. I. 2130.)
JUNG.

Anorganische Chemie.

Richard Brandt, *Über die Absorption des Stickstoffs durch Calcium*. Metallisches Calcium kann nicht nur in fein verteiltem Zustande, sondern auch in kompakter Form quantitativ in Nitrid übergeführt werden, wenn man es bei 400—500° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die in Nitrid übergeführten Stücke sind mit Meißel und Hammer leicht spaltbar und mittels Reibschale in ein kastanienbraunes Pulver überzuführen. An der Bruchfläche zeigen sie grobkristallinische Struktur.

Die Geschwindigkeit der N-Absorption ist bis 300° gleich Null, erreicht bei 440° ihr Maximum, nimmt aber von 650 — 800° wieder einen Nullwert an, um oberhalb des Calciumschmelzpunktes (790 — 810°) von neuem zu beträchtlichen Werten anzusteigen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 424. 7/7. [12/5.]) JUNG.

G. Tschermak, *Die Bestimmung der Kieselsäuren*. Es wird nachgewiesen, daß die Verss. von MÜGGE (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 129; C. 1908. I. 1367) eine Unsicherheit in der Auffindung des Hemmungsintervalles und eine Verschiebung der Hemmung bei niederen Temp. nicht ergeben haben. Ferner wird der Beweis geführt, daß die von THEILE publizierten Zahlen (Mitteil. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig. N. F. 62. 1913. Diss.) der Allgemeingültigkeit des Satzes, daß die Orthosilicate und Metasilicate bei geeigneter Behandlung Kieselsäuren liefern, die bei der Hemmung das Verhältnis $\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ergeben, keinen Eintrag tun. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 300—18. 23/6. [7/5.] Mineralog.-petrograph. Inst. Univ. Wien.) JUNG.

A. Portevin, *Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der Stähle beim Erhitzen und über den spezifischen elektrischen Widerstand des Eisens*. (Vgl. S. 122.) Durch Abschrecken kann man den elektrischen Widerstand des Eisens erhöhen, da hierbei der Kohlenstoff mit dem Eisen eine feste Lsg. bildet. Die Menge des in die feste Lsg. übergehenden C kann man nach BENEDICKS aus der Änderung der Leitfähigkeit berechnen. Zur weiteren Unters. dieser Erscheinung werden Eisensorten mit verschiedenem C-Gehalte verschieden lange Zeit auf 750° erhitzt u. abgeschreckt, worauf ihr elektrischer Widerstand gemessen wurde. Es ergab sich, daß die B. der festen Lsg. nicht augenblicklich erfolgt, sondern einige Zeit beansprucht. Bei einem Stahl mit $0,88\%$ C wächst der Widerstand von $3,28$ Mikroohm nach einer Erhitzungsdauer von 2 Minuten auf $13,28$ Mikroohm nach 10 Minuten und sinkt dann auf $12,88$ Mikroohm nach 20 Minuten Erhitzungsdauer. Hier scheint also der Gleichgewichtszustand nach 10 Minuten erreicht zu sein. Für reines Eisen erhält man durch Extrapolation den spezifischen Widerstand bei 20° zu $9,3$ Mikroohm, während BENEDICKS nur $7,6$ Mikroohm berechnet hatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 51—53. [6/7.*.]) MEYER.

St. Kallenberg, *Vorläufige Mitteilung über das System CaSiO_3 - MnSiO_3* . Die Reihe wurde bereits von GINSBERG (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 346; C. 1908. II. 1201) physikalisch-chemisch untersucht, jetzt wurden neben den FF. auch die Brechungsquotienten bestimmt. Es ergab sich folgendes: Künstliches Mangansilicat bildet dem natürlichen Rhodonit entsprechende Krystalle, die aber optisch positive Doppelbrechung besitzen. Durch Magnesiummetasilicat wird der optische Charakter nicht verändert, dahingegen verändern denselben 30 — 40% Eisenmetasilicat u. bereits 5% Calciummetasilicat von positiv zu negativ. Durch Schmelzmittel erhält man die optisch negative Form nicht. MnSiO_3 und CaSiO_3 geben eine isodimorphe Mischungsreihe mit einem Minimum entsprechend der Konzentration 90% MnSiO_3 , 10% CaSiO_3 . Der Arbeit ist eine Versuchstabelle und eine Schmelzpunktskurve beigegeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 388—94. 1/7. Wien.) ETZOLD.

H. Braune und F. Koref, *Messung der Bildungswärmen von Blei- und Silberhalogeniden und ihre Anwendung zur Prüfung des Nernstschen Wärmethorems*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 818; C. 1912. II. 1426.) Aus den früher angegebenen Gründen erwies es sich als notwendig, die Bildungswärmen einiger Blei- und Silbersalze neu zu bestimmen. Die calorimetrischen Messungen wurden nach der ebenfalls bereits referierten Methode ausgeführt und ergaben folgende Werte:

Bleijodid (fest) aus festem Blei und festem Jod 41850 cal., *Silberjodid* (kryst.), ebenso 15100 cal., *Bleichlorid* fest aus Pb und Cl-Gas 85700 cal., *Silberchlorid*, ebenso 30410 cal., *Bleibromid*, aus Blei u. fl. Br 66350 cal. Diese Werte stehen mit denjenigen, die man nach dem NERNSTschen Theorem zu erwarten hat, in sehr guter Übereinstimmung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 175—97. 26/5. [4/4.] Berlin. Physik. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Goldmann und J. Brodsky, *Zur Theorie des Becquereffektes I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden*. Unter dem BEQUEREL-Effekt versteht man bekanntlich die elektromotorische Kraft, die unter dem Einfluß der Belichtung an einer in eine Lösung tauchenden Elektrode auftritt. Um möglichst einfache Verhältnisse herzustellen, arbeiten die Vff. nach folgendem Verfahren: Eine lichtempfindliche Kupferoxydelektrode wird bis zu einem bestimmten Potential polarisiert, dann die Lichtquelle eingeschaltet und die polarisierende EMK. so variiert, daß die Elektrode ihr Potential behält. Die Änderung der Stromstärke ist dann ein Maß für den lichtelektrischen Strom. Die Kurve Potential-Stromstärke wird als lichtelektrische Charakteristik bezeichnet. Bezeichnet man das Potential der Normalcalomelektrode als $+0,56$ Volt, so nimmt in NaCl-Lsg. der lichtelektrische Strom mit abnehmendem Potential (zwischen 0,46 und 0,06 Volt) linear zu, erreicht jedoch dann bald von 0 Volt an ein Maximum (Sättigungsstrom). Diese Charakteristik ist unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten, ferner von seiner Natur in neutralen Lsgg. von Alkalien und Erdalkalien und von der DE. des Lösungsmittels, wie durch Zusatz von Methylalkohol zum W. festgestellt wurde. Unterhalb der Sättigung ist er dagegen stark von einer Konzentration der H⁺-Ionen abhängig. Bei starker Belichtung tritt eine Art Solariation ein, die durch starkes Rühren der Lsg. beseitigt wird. Mit wachsender Beleuchtungsstärke nimmt der Strom nicht proportional zu, doch wird diese Proportionalität bei starker Rührung angenähert erreicht.

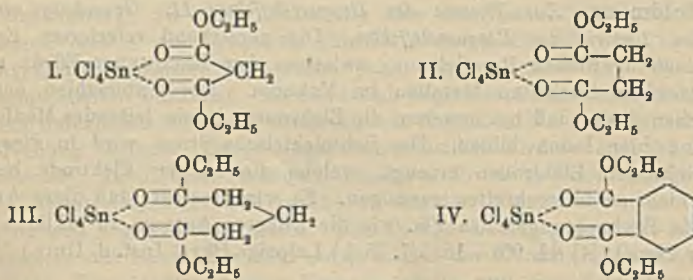
Mißt man die Potentialänderung bei konstant gehaltenem Strom, so ergibt sich eine angenähert lineare Beziehung zwischen der Potentialänderung im Licht und den Anfangspotential der Elektrode. (Ann. der Physik [4] 44. 849—900. 3/7. [5/4.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Goldmann, *Zur Theorie des Becquereffektes II. Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Becquereffektes*. Die vorstehend referierten Ergebnisse zeigen einen deutlichen Parallelismus zwischen dem BEQUEREL-Effekt und dem lichtelektrischen Effekt an Metallen im Vakuum. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß bei ersterem die Elektronen in ein leitendes Medium übertreten und hier Ionen bilden. Der lichtelektrische Strom wird in diesem Falle durch diejenigen Elektronen erzeugt, welche die an der Elektrode befindliche Doppelschicht zu überschreiten vermögen. Es wird gezeigt, daß diese Auffassung sowohl die Beobachtungen des Vfs. wie die früherer Autoren zu erklären vermag. (Ann. der Physik [4] 44. 901—15. 3/7. [5/4.] Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

P. Pfeiffer und O. Halperin, *Über die wechselnde Affinität der Nebenvalenzen des Zinns*. Unterss. über das Verhalten der Zinnhalogenide gegen Ester, Äther, Acetonitril und W. haben gezeigt, daß von allen Zinnhalogeniden Zinntetrachlorid das stärkste Additionsvermögen besitzt. Es wurden eine Reihe von Additionsprodd. mit Estern von Dicarbonsäuren, eine Kohlensäureesterverb. und die Verb. mit Glykoldiacetat dargestellt. Beim Übergang vom Zinntetrachlorid zum Zinntetrabromid konstatiert man deutliche Abnahme der Additionsfähigkeit. Die Verb. des Zinntetrabromids sind weniger stabil. Mehrere Ester geben überhaupt keine festen

Additionsprod. mit Zinntetrabromid. Noch geringer ist die Additionsfähigkeit beim Zinntetraiodid, es verbindet sich mit keinem der untersuchten Ester. Relativ gering ist auch die Additionstendenz der alkyhaltigen Zinnhalogenide. Ersetzt man im stark ungesättigten Zinntetrachlorid ein Cl-At. durch eine Methylgruppe, so gelangt man zu einem Zinnhalogenid, welches sich gegen die meisten Ester u. auch gegen Ä. und W. indifferent verhält, es konnte nur eine Verb. mit Zimtsäureester isoliert werden. Ein weiterer Ersatz von Chlor durch Methyl bringt auch diese Additionsfähigkeit zum Verschwinden. Monomethylzinnbromid verhält sich gegen Ester, Äther u. W. ganz indifferent. Ferner wurde das Verhalten der Zinnverb. gegen Salze und Amine berücksichtigt. Die drei Tetrahalogenide, wie auch die Monoalkyltrihalogenide und die Dialkyldihalogenide geben mit Alkalisalzen, resp. verwandten Verb. charakteristische Doppelsalze. Trialkylzinnhalogenide u. Tetraalkylzinnkörper verhalten sich in dieser Beziehung indifferent. Pyridin wird ebenfalls nur von den Verb. der Formeln SnX_4 , RSnX_3 und R_2SnX_2 aufgenommen, nicht aber von R_3SnX und R_4Sn . Dagegen erstreckt sich die Tendenz, Ammoniak zu binden, bis zu den Monohalogeniden R_3SnX ; nur die Tetraalkylzinnkörper R_4Sn lagern kein Ammoniak an.

Diphenylzinnchlorid gibt mit Pyridin ein stabiles Additionsprod., vom Triphenylzinnmonochlorid leitet sich nur eine labile Pyridinverb. ab; Tetraphenylzinn addiert überhaupt kein Pyridin. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Additionsfähigkeit der Zinnverb. einerseits bei Ersatz von Chlor durch Brom und von Brom durch Jod, andererseits beim Ersatz der Halogenatome durch Alkyl-, resp. Phenylradikale ständig sinkt. Man muß annehmen, daß die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von Fall zu Fall wechselt, daß also der größte Affinitätsbetrag den Nebenvalenzen des Zinns im Zinntetrachlorid zukommt und beim Zinntetraiodid nur den Tetraalkyl- und Tetraphenylverb. einen Minimalwert erreicht. Nach den Bildungswärmen und den Stabilitätsverhältnissen zu schließen, nimmt aber die Festigkeit der Bindung der Halogenatome an Zinn gemäß dem Schema $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ab, so daß sich das Resultat ergibt, daß die Affinität der Nebenvalenzen von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzen abhängt, und zwar so, daß die Nebenvalenzenaffinität umso größer ist, je stärker die Hauptvalenzen beansprucht werden. Die Vf. nehmen für die Dicarbonsäureesterverb. ringförmige Konstitution an.



Experimenteller Teil. *Dikohlensäureesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus 1 Mol. SnCl_4 und ungefähr 2 Mol. Kohlensäureester, enorm zerfließlich, farblose Blättchen, die mit W. freien Ester geben, lassen sich neben P_2O_5 unverändert aufbewahren. — *Malonsäureesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (I.) aus 5 g SnCl_4 und 5 g Ester, farblose, glänzende Blättchen bis Tafelchen, die an der Luft zerfließen, F. 115—117°, gut l. in absol. Ä., A., u. Bzl., fast unl. in Lg. — *Bernsteinsäuremethylesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$, aus einer h. Lsg. von 4 g SnCl_4 u. 3,5 g Ester zerfließlich ohne scharfen F., ist bei 138° klar geschmolzen,

W. zersetzt sofort, wl. in k. Bzl., Ä., Chlf. und Tetrachlorkohlenstoff. — *Bernsteinsäureäthylesterzinntrichlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (II.), farblose, durchsichtige, kurze Nadeln, F. ca. 95°, an der Luft zerfließlich, l. in A., Ä., Bzl., fast unl. in Lg.; W. zers. den Körper sofort. — *Glutarsäurezinntrichlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (III.), farblose Nadeln, die keinen scharfen F. haben, an der Luft zerfließen, ll. in A., Ä. — *Phthalsäureesterzinntrichlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (IV.), F. 104°, ll. in absol. A., gut l. in absol. Ä. u. h. Bzl.; W. zers. sofort. — *Diätherzinntrichlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, weißes krystallin. Pulver, welches an der Luft schnell zerfließt, wird bei ca. 75° weich, ist bei etwa 83° gesehm.; spielend ll. in absol. Methylalkohol u. Äthylalkohol, gut l. in Bzl., mit W. zersetzlich. — *Diäcetonitrilzinntrichlorid*, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, farblose, durchsichtige Krystalle, die sich im P_2O_5 -Exsiccator lange unverändert halten. — *Dizimtsäureesterzinntrichlorid*, $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, hellgelbe Kryställchen; F. 70–72°, gut l. in A., Ä. und Bzl., l. in h. Lg., mit W. zersetzlich. — *Kohlensäureesterzinntrichlorid*, $\text{SnBr}_4 \cdot \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, außerordentlich leicht zerfließliche, blättchenförmige Krystalle, leicht zersetzlich. — *Malonsäureesterzinntrichlorid*, $\text{SnBr}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, schwach gelbstichige Nadelchen, die an der Luft schnell zerfließen, F. 63–65°, gut l. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; mit W. zersetzlich. — *Bernsteinsäuredimethylesterzinntrichlorid*, $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3)_2$, an der Luft außerordentlich leicht zerfließlich, gut l. in absol. Ä., Bzl. und Chlf. — *Diäcetonitrilzinntrichlorid*, $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, durchsichtige, hellgelbe, prismatische Krystalle, leicht zersetzlich. — *Zimtsäureestermonomethylzinnchlorid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, fächerartig angeordnete, nadelförmige Krystalle, F. 50–55°, zerfließt an der Luft in wenigen Minuten, mit W. zersetzlich, gut l. in A. und Ä. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 335 bis 352. 23/6. [12/5.] Chem. Univ.-Lab. Zürich.)

JUNG.

A. Werner, *Über Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen. II.* (Experimentell bearbeitet von J. Poupardin.) Die Salze der komplexen Rhodiumoxalsäure entsprechen in ihrer Zus. den Salzen der blauen Chromoxalsäure, z. B. $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$

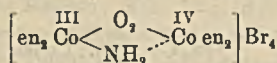
+ $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Hiernach konnten die Salze innere Komplexsalze sein: $[\text{Rh} \left\langle \begin{matrix} \text{OCO} \\ \text{OCO} \end{matrix} \right\rangle]\text{R}_3$

und mußten in zwei optisch entgegengesetzt aktiven Isomeren bestehen, was sich in der Tat hat nachweisen lassen. Die Trennung konnte mit Hilfe der Strychninsalze durchgeführt werden, welche einen erheblichen Löslichkeitsunterschied zeigen. Das Drehungsvermögen der rhodiumoxalsäuren Salze ist kleiner als das der chromoxalsäuren Salze. Während sich aber letztere Salze in W. sehr rasch racemisieren, sind die rhodiumoxalsäuren Salze beständig; ihre wss. Lsgg. können sogar erwärmt werden. Auffallend ist die große Rotationsdispersion der Salze, welche noch speziell dadurch charakterisiert ist, daß bei der D-Linie eine Umkehrung der Drehungsrichtung stattfindet; die Salze zeigen also gleichzeitig ausgesprochene anomale Rotationsdispersion. Das K-Salz der d-Säure zeigt z. B. $[\alpha]_C = -26,4^\circ$, $[\alpha]_D = 0^\circ$, $[\alpha]_E = +114,4^\circ$. Sämtliche bisher in aktiven Isomeren erhaltenen Metalloxalsäuren (Cr, Rh, Co) zeigen anomale Dispersion. — Unter bestimmten Bedingungen krystallisieren die aktiven Rhodiumoxalsäuresalze aus der Lsg. des Racemats nebeneinander in hemiedrischen Krystallen. Auch bei diesen anorganischen Verb. ist demnach eine Trennung durch spontane Spaltung möglich.

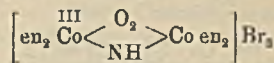
Rhodiumoxalsäure. rac. K-Salz, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch Einw. von Kaliumdioxalat auf frisch gefälltes Rhodiumhydroxyd in konz. sd. Lsg. (das Rhodiumhydroxyd wurde gewonnen durch Fällen einer 3%ig. Lsg. von Rh-Na-Chlorid mit 10%ig. NaOH); Krystalle. — Das Salz wurde durch Strychninnitrat in rhodiumoxalsäures Strychnin übergeführt u. dieses durch fraktionierte Kry-

2 Bromcamphersulfonate isoliert werden, ein in W. leichter l., in dunkelgrünen Blättchen kristallisierendes der d-Reihe und ein in lauchgrünen Nadeln kristallisierendes der l-Reihe. Arbeitet man mit l-Bromcamphersulfosäure, so gehören die dunkelgrünen Blättchen der l-Reihe, die lauchgrünen Nadeln der d-Reihe an. Das außergewöhnlich große Drehungsvermögen der Bromide ($[\alpha] \pm 840^\circ$) erreicht wohl das Maximum der bei rein dargestellten organischen Verb. bis jetzt beobachteten optischen Aktivität. Jedenfalls spielt bei der Erzeugung dieses hohen Drehungsvermögens das vierwertige Co-Atom eine wichtige Rolle; dreiwertiges Co zeigt eine viel geringere Aktivität. — In wss. Lsg. sind die aktiven Tetraäthylendiaminkobaltkobaltesalze ziemlich beständig; erst nach mehrwöchigem Stehen ist die Aktivität vollständig verschwunden. Wahrscheinlich findet hierbei eine tiefgehende Zers. statt. Auch beim Eindampfen der Lsg. der aktiven Salze erfolgt vollständige Zers.

Durch Einw. von NH_3 auf die aktiven Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxosalze entsteht die aktive Tetraäthylendiamin- μ -iminoperoxokobaltreihe. Hierbei zeigte sich, daß aus der d- μ -Aminoperoxoreihe die l- μ -Iminoperoxoreihe erhalten wird, und umgekehrt aus der l- μ -Aminoperoxoreihe die d- α -Iminoperoxoreihe. Das Drehungsvermögen der Iminoreihe ist bedeutend kleiner als dasjenige der Aminoreihe. — Auch die Salze der roten Tetraäthylendiamin- μ -ammoniumperoxoreihe zeigen stets das entgegengesetzte Drehungsvermögen der grünen μ -Aminoperoxosalze, aus denen sie sich bilden, und denen sie in der Konfiguration entsprechen. Die Dithionate der μ -Ammoniumperoxosalze zeigen: $[\alpha] = \pm 192^\circ$, $[M] = \pm 1625^\circ$, das Bromid der d-Reihe: $[\alpha] = +208^\circ$, $[M] = +1510^\circ$. Es bestehen also zwischen den sich konfiguratativ entsprechenden Valenzisomeren die folgenden Beziehungen:



(grün); $[M] = -6854^\circ$.



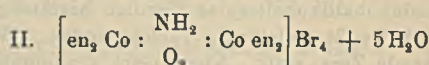
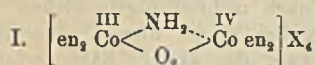
HBr (rot); $[M] = +1510^\circ$.

Beim Übergang der roten Reihe in die grüne, die in Form des Nitrats leicht erfolgt, tritt somit eine Änderung der molekularen Drehung um 8364° ein. Hier zeigt sich, daß sich die Verschiebungen von Haupt- und Nebervalenzbindungen in der Wrkg. auf den polarisierten Lichtstrahl in ausgeprägter Weise bemerkbar machen, wenn damit Konstitutionsänderungen verbunden sind.

Durch Reduktionsmittel kann man die aktiven μ -Aminoperoxosalz in μ -Aminoldikobaltisalze überführen, wobei gleichfalls ein Wechsel in der Drehrichtung erfolgt. Das Drehungsvermögen ist etwas geringer als dasjenige der μ -Iminoperoxoreihe; demnach übt der Übergang des vierwertigen Co in dreiwertiges einen großen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus. — Salpetrige Säure führt die aktiven μ -Aminoperoxoreihen in μ -Aminonitroverb. über, und zwar geschieht dies auch hier unter Umkehrung der Drehungsrichtung. — In gleicher Weise gelangt man zur aktiven μ -Aminosulfatoreihe durch Einw. von SO_2 auf die μ -Aminoperoxoreihe. — Aus diesen Verss. geht hervor, daß jegliche Änderung, die an einer der μ -ständigen Gruppen vorgenommen wird, einen Wechsel der Drehungsrichtung hervorbringt. Ob die Drehwerte der einzelnen Reihen in einer bestimmten Abhängigkeit zueinander stehen, muß durch Unters. mit homogenen Lichtquellen festgestellt werden. Die gefundenen Zahlenwerte haben nur orientierenden Charakter, weil die Rotationsdispersion eine große ist.

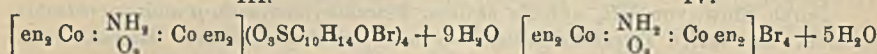
Vf. beschreibt eingehend die Ausführung der Spaltung der racemischen Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltkobaltreihe (I.). Sie wurde ausgeführt durch Umsatz des racemischen Bromids (II.) mit d- oder l-bromcamphersulfosaurem Ag. Das erhaltene Gemisch von Bromsilber u. Bromcamphersulfonaten wurde so lange

mit h. W. ausgezogen, bis die entstandene Lsg. nur noch schwach gefärbt war. Die Ergebnisse der fraktionierten Krystallisation sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. Zur Feststellung der Natur der auskrystallisierten Prodd. wurden Proben der Bromcamphersulfonate in die Bromide übergeführt u. auf ihr Drehungsvermögen untersucht ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg.). Bei einer Schichtlänge von 10 cm fand man bei den am stärksten aktiven Salzen den Drehwert α zu $-1,05^\circ$. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß aus der Rk.-Fl. und den Auszügen 1 und 2 reines d-Bromcamphersulfonat der d-Reihe erhalten wurde, aus den Auszügen 4 und 5 fast reines d-Bromcamphersulfonat der l-Reihe.



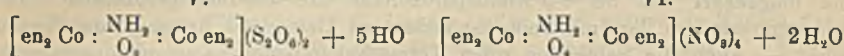
III.

IV.



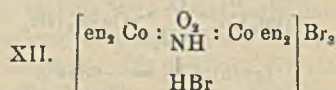
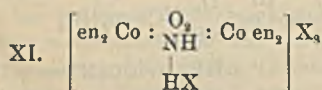
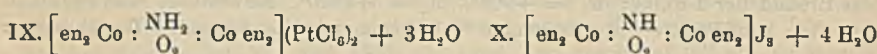
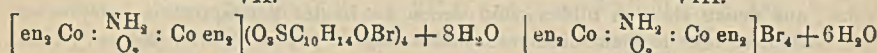
V.

VI.

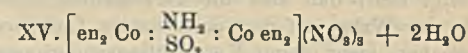
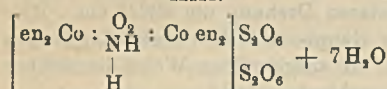
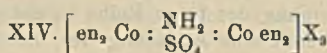


VII.

VIII.

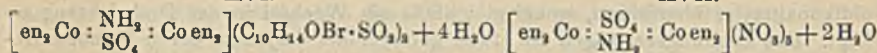


XIII.



XVI.

XVII.



Aktive Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltkobaltesalze. d-Reihe. — d-Bromcamphersulfonat (III.); grasgrüne, schimmernde Blättchen aus konz., w., wss. Lsg., dunkelgrüne Krystalle aus verd. Lsg.; wird bei 100° infolge teilweiser Zers. braun; $[\alpha]^{30} = +520^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — d-Bromid (IV.), aus dem Sulfonat mit wenig W. und festem NaBr; schwarze, glänzende Prismen aus konz. Lsg. durch NaBr; $[\alpha]^{17} = +840^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — d-Dithionat (V.), aus d-Bromid in wenig W. und festem Na-Dithionat; grün-schwarze, glänzende Kryställchen; swl. in W.; $[\alpha]^{17} = +848^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — d-Nitrat (VI.), man löst reines d-Bromcamphersulfonat in wenig konz. HNO_3 und versetzt mit A.; krystallinisches, licht olivengrünes Pulver; $[\alpha]^{17} = +920^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — l-Reihe. d-Bromcamphersulfonat (VII.), olivengrüne Nadeln; swl. in k., gut l. in h. W.; $[\alpha]^{30} = -280^\circ$. Vollständig rein ist dieses Salz nur aus den Mutterlaugen bei der Spaltung des Bromids mit l-bromcamphersulfosaurem Ag in grasgrünen Blättchen oder dunkelgrünen Prismen er-

halten worden. — 1-Bromid, $[\text{Br}]_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus dem d-Bromcamphersulfonat; kleine, grünschwarze, glänzende Prismen; $[\alpha]^{19} = -840^\circ$. — 1-Dithionat, $[(\text{S}_2\text{O}_6)_2] + 5\text{H}_2\text{O}$, aus dem 1-Bromid in konz. Lsg. durch Na-Dithionat; grünschwarze, schimmernde Krystalleben; wl. in k. W.; $[\alpha]^{22} = -840^\circ$. — 1-Nitrat, $[(\text{NO}_2)_4] + 2\text{H}_2\text{O}$, licht olivengrünes, kleinkrystallinisches Pulver; ll. in W.; $[\alpha]^{20} = -920^\circ$.

Racemische Reihe. Das Nitrat u. das Bromid der racemischen Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltikalserie sind schon früher beschrieben worden (LIEBIGS Ann. 375. 1; C. 1910. II. 953). Nach neueren Unterss. stimmen die Analysen des Bromids besser auf einen Gehalt von 6 Mol. W. (statt 5), so daß dem Salz die Formel VIII zukommt; dunkelgrüne, reguläre, würfelförmige Krystalle aus W. durch NH_4Br . — Chlorid, $[\text{Cl}]_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, man schüttelt eine konz. Lsg. des Bromids mit frisch gefällt, überschüssigem AgCl , filtriert und dampft die Lsg. mit einigen Tropfen HCl ein; dunkelgrüne Krystalle (ähnlich dem Bromid); ll. in W.; zerfällt bei mehrstdg. Stehen über CaCl_2 unter Verlust von 1 Mol. H_2O zu einem Pulver. — Dithionat, $[(\text{S}_2\text{O}_6)_2] + 4\text{H}_2\text{O}$, aus dem Nitrat in W. durch Na-Dithionat; farnblattähnliche, dunkelgrüne Krystalle; zll. in W.; zers. sich bei 120° unter Rotfärbung. — Chloroplateat (IX), durch Versetzen des Nitrats mit Platinchlorid in sehr stark verd. wss. Lsg.; glänzende, feine, grünschillernde Blättchen; wl. in W.

Aktive Tetraäthylendiamin- μ -iminoperoxokobaltikalserie. 1-Jodid (X), man löst reines d-Bromid (IV.) in konz. NH_3 , filtriert und versetzt mit NH_4J ; dunkelbraune Nadeln aus konz. wss. Lsg. durch NH_4J ; $[\alpha]^{17} = -160^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — d-Jodid, $[\text{J}]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus reinem 1-Bromid der μ -Aminoreihe; dunkelbraune Nadeln, ll. in W.; $[\alpha]^{22} = +160^\circ$. — Aktive Tetraäthylendiamin- μ -ammoniumperoxokobaltikalserie (XI), werden über die Dithionate rein gewonnen. — 1-Bromid (nicht rein) (XII) man löst reines d-Bromid (IV.) in konz. NH_3 und versetzt die k. Lsg. mit konz. HBr ; rotbraun, krystallinisch; gut l. in W.; $[\alpha]^{18} = -128^\circ$. — d-Bromid, $[\text{Br}]_3$, in analoger Weise aus dem 1-Bromid; über das Dithionat gereinigt; hellrotes Krystallpulver; $[\alpha]^{19} = +208^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — 1-Dithionat (XIII), aus 1-Bromid durch Na-Dithionat; lachsrote, glänzende, feine Nadelchen; zwl. in k. W.; $[\alpha]^{18} = -192^\circ$. — d-Dithionat, lachsrote, feine verzifelte Nadelchen; wl. in W.; $[\alpha]^{18} = +192^\circ$. — Tetraäthylendiamin- μ -aminosulfatodikalserie (XIV). Racemische Reihe. Nitrat (XV); durch Einw. einer konz.-wss. Lsg. von SO_2 auf Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltikalnitrat; hellrote Nadeln aus w. W. — Bromid, aus Nitrat in W. von 30° durch NH_4Br ; hellrote Nadeln aus w. W. — d-Bromcamphersulfonat (XVI), aus Bromid und d-bromcamphersulfosaurem Ag ; hellrote, schlecht ausgebildete Nadelchen aus W. Eine Spaltung findet nicht statt.

Aktives Tetraäthylendiamin- μ -aminosulfatodikalnitrat (XVII) erhält man aus reinem 1-Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltikalnitrat durch Überschieben mit einer Lsg. von SO_2 ; rote Prismen aus W.; $[\alpha] = +200^\circ$ (0,0125 g Salz in 10 cem W. — Aktive Tetraäthylendiamin- μ -aminooldikalserie, man löst 1-Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltikalnitrat in wenig stark essigsäurehaltigem W., versetzt mit NaJ und behandelt das entstandene, schwarze Perjodid mit Na-Thiosulfat; blaurote Blättchen aus k., wss. Lsg.; $[\alpha]^{20} = +110^\circ$ ($\frac{1}{8}\%$ ig. Lsg., $l = 10$ cm). — Aktive Tetraäthylendiamin- μ -aminonitrodikalserie. Bromid, man läßt auf 1- μ -Aminoperoxobromid Natriumnitrit einwirken u. versetzt mit konz. HBr ; dunkelrote, kleine Würfelchen; $[\alpha]^{19} = +158^\circ$. — Zum Schluß berichtet Vf. über die Unters. des bei der Spaltung der Tetraäthylendiamin- μ -aminoperoxokobaltikalserie gewonnenen braune Nebenprod.; das Dithionat bildet lichtbraune, in W. wl. Nadelchen, die durch NaBr wieder in braunes Bromid übergehen. Im

reinen Zustande bildete das Bromid ein orangegelbes, krystallinisches Prod. aus wenig W.; $[\alpha]^{17} = +136^{\circ}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1961—79. 27/6. [26/5.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

Organische Chemie.

Heinrich Wieland und Moritz Offenbacher, *Diphenylstickstoffoxyd, ein neues organisches Radikal mit vierwertigem Stickstoff*. Die Vff. haben Diphenylhydroxylamin (WIELAND, ROSEEU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 494; C. 1912. I. 899) durch Wegnahme von Wasserstoff von der Hydroxylgruppe in das Analogon des Stickstoffdioxys, in dem der eine Sauerstoff durch zwei Benzolreste ersetzt ist, überführen können: $(C_6H_5)_2N \cdot OH \rightarrow (C_6H_5)_2N : O$. Der neue Körper wird als *Diphenylstickstoffoxyd* bezeichnet. Er erinnert in seinen Eigenschaften außerordentlich an sein anorganisches Vorbild, an NO_2 . Gleich diesem besitzt es ein charakteristisches Bandenspektrum. Die leuchtende Farbe der Lsgg. gleicht der des NO_2 -Dampfes, nur ist sie tiefer rot. Aus angesauerter verd. KJ-Lsg. macht Diphenylstickstoffoxyd J frei und wird dabei zu Diphenylamin reduziert. Die Radikalnatur des Oxyds äußert sich, abgesehen von der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber allen möglichen Agenzien, in der Leichtigkeit, mit der es sich mit anderen Radikalen vereinigt. Diphenylstickstoffoxyd behält seine einfache Molekulargröße auch im Äther-Kohlensäuregemisch. Wenigstens kann man es bei -60° aus Ä. krystallisieren lassen, und die Lsgg. zeigen, im Gegensatz zum Stickstoffdioxid, auch bei starkem Abkühlen keine Aufhellung der Farbe. Es liegt also ein Radikal vor, das, ähnlich dem Stickoxyd und dem Tribiphenylmethyl von SCHLENK, innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen seinen Radikalzustand aufrecht erhält. Als erstes organisches Derivat des vierwertigen Stickstoffes haben PILOTY und Graf SCHWERIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1884. 2354; C. 1901. II. 204. 466) das *Porphyrexin* beschrieben. Die Eigenschaften dieser Verb. machen es nach den Beobachtungen der Vff. an dem Diphenylstickstoffoxyd höchst wahrscheinlich, daß in ihm tatsächlich ein Derivat des vierwertigen Stickstoffes vorliegt.

Die von WIELAND und ROSEEU gegebene Vorschrift zur Darst. des *Diphenylhydroxylamins* wird zweckmäßig dahin geändert, daß das Reaktionsgemisch aus Phenylmagnesiumbromid u. Nitrosobenzol nicht über Nacht stehen bleibt, sondern gleich nach dem Zusammenbringen zers. wird. — Das *Diphenylstickstoffoxyd*, $(C_6H_5)_2N : O$, entsteht beim Eintragen von trockenem Ag_2O in eine eisgekühlte, absol. äth. Lsg. von Diphenylhydroxylamin. Glänzende, tiefrote Nadeln aus Ä. + Gasolin, erweicht bei 60° ; schm. bei 62° unter Zers.; ist nicht länger als einen Tag haltbar; zers. sich bei längerem Aufbewahren zu einer schwarzen, Diphenylamin enthaltenden M. Seine rote Lsg. wird durch Triphenylmethyl u. Stickoxyd in der Kälte fast augenblicklich entfärbt. Konz. Mineralsäuren reagieren mit explosionsartiger Heftigkeit. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine tiefdunkelblaue Lsg. Bei der Einw. von Br auf die äth. Lsg. des Oxyds tritt sofort Entfärbung unter B. des von HOFMANN beschriebenen Tetrabromdiphenylamins ein. Die Rk. verläuft in der Weise, daß nach der Gleichung: $(C_{12}H_{10})N : O + 3Br \rightarrow (C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br)NH + H_2O$, Tribromdiphenylamin gebildet wird, das sich mit einem Überschuß von Br zum Tetrabromkörper bromiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2111—15. 27/6. [13/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.) SCHMIDT.

E. Paternò, *Synthesen in der organischen Chemie mittels des Lichtes*. 9. Mitteilung. *Reaktion des Ammoniaks und Verhalten der stickstoffhaltigen Substanzen*. (S. Mitteilung, vgl. Gaz. chim. ital. 44. I. 151; C. 1914. I. 2150.) (Gemeinsam mit

G. Chieffi und G. Perret.) *Saligenin und alkoh. Ammoniak*. 20 g in ca. 100 ccm gel. wurden im geschlossenen Gefäß vom 23. Mai bis 20. Dezember 1911 belichtet. Die orangegelbe, klare Rk.-Fl. lieferte bei der Aufarbeitung geringe Mengen kristallinische Substanz, wahrscheinlich Saligenin, sowie ein *gelbliches, zerreibliches Harz vom F. 154—156°*, das außer einer Stickstoffbest. (5,58% N) nicht weiter untersucht wurde. Wahrscheinlich enthält diese stickstoffhaltige, basische Substanz 1 Atom N auf 2 Mol. Saligenin, denn für eine Substanz dieser Zus. berechnet sich ein N-Gehalt von 5,3%. — *Benzoylacetone und alkoh. Ammoniak*. Durch die Belichtung entsteht fast quantitativ *Benzoylacetimid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot CH_3$ (FISCHER, BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2134) vom F. 143°. Das vom Vf. erhaltene Prod. schm. bei 140—141°, bezw. 142—143°. — *Benzil und alkoh. Ammoniak*. Die Rk. ist schon von LAURENT (Journ. f. prakt. Ch. 27. 312; 35. 463) und von HENIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 890; LIEBIGS Ann. 228. 342) u. anderen studiert worden. Vf. erhielt außer den von den früheren Autoren angeführten Prodd. eine weiße, pulverige Substanz, bei 300° noch nicht geschm., die aber nicht weiter untersucht wurde. — *Dimethylpyron und alkoh. Ammoniak*. Die kaum gelblich gefärbte Rk.-Fl. enthält nur unverändertes Dimethylpyron.

Aus *Acetophenon* u. *alkoh. Ammoniak* entsteht ein *Alkaloid*, $C_{18}H_{23}N_2$, dessen Konstitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden konnte (vgl. Vf., MASELLI, Gazz. chim. ital. 42. I. 65; C. 1912. I. 1022). Dieses hat Vf. neuerdings durch sein *Pikrat* näher charakterisiert. *Pikrat des Photoacetophenins*, $C_{18}H_{23}N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (NO_2)_3OH$, durch Behandeln einer essigsäuren Lsg. der Base mit einer alkoh. Pikrinsäurelsg.; schwefelgelbe Schuppen aus sd. A., F. 266—267°. Um zu sehen, ob bei der B. der Base der A., sowie das NH_3 wirklich an der Rk. teilnehmen, hat Vf. dieselbe Photosynthese unter denselben Bedingungen aber unter Ersetzung des A. durch Methylalkohol und (in einem weiteren Vers.) des NH_3 durch Methyl-, bezw. Äthylamin ausgeführt. Da unter diesen Umständen die Rk. in der Tat anders verläuft, zieht Vf. daraus den Schluß, daß sowohl der A. wie das NH_3 wirklich in das Photoacetopheninmolekül eingetreten sind. *Acetophenon + methylalkoholisches NH_3* : Die Rk.-Fl. wurde, um Verharzung zu vermeiden, durch freiwilliges Verdunstenlassen aufgearbeitet, der Rückstand wurde durch Lösen in Essigsäure und Füllen mit W. gereinigt. Er enthielt eine Base in Form eines zähen, gelben Öles, das weder das für Photoacetophenin charakteristische, wl. Chlorhydrat, noch das Pikrat gab. Das Prod. der Rk. wurde nicht weiter untersucht. Das Rk.-Prod. aus *Acetophenon + absol. alkoh. Methylamin* ergab einen in Ä. unl. kristallinischen Körper, glänzende Krystalle aus Bzl., F. 197—198°, also ebenfalls verschieden von dem Photoacetophenin. Aus *Acetophenon + Äthylamin* in absol. A. wurde ein braunes, zäbes Prod. vermischt mit geringen Mengen Krystallen erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 120—122° schm. (*Acetophenonpinakon?*). Der Rückstand enthielt eine ölige Base, welche ein *Pikrat*, $C_{18}H_{23}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, Krystalle aus sd. A., F. 200—201°, also wahrscheinlich ein Isomeres des Photoacetophenins, lieferte.

Fügt man zu einer Lsg. von *Parabansäure* in h. W. *alkoh. NH_3* , u. belichtet, ohne sich um den ausgeschiedenen Nd. zu kümmern, so erhält man als Rk.-Prod. eine vollkommen weiße, *kristallinische Masse*, welche einen in sd. W. unl. bei 280° noch nicht geschm. Körper darstellt. Eine ähnliche unschmelzbare und unl. Substanz enthält auch die ammoniakalische, alkoh. Lsg.; derselbe ist flüchtig und entwickelt beim Erhitzen einen Geruch nach Cyansäure, während die in W. l. Anteile beim Erhitzen NH_3 -Geruch entwickeln. Die Analyse ergibt 27,61% C, 4,46% H und 31,48% N. Beim Aufkochen mit Essigsäure geht der Körper in Lsg., kristallisiert aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Ebenso wird er von HNO_3 bei mäßiger Wärme gel. und durch W. unverändert wieder gefällt. Augenschein-

lich ist die Substanz weder Parabansäure, noch ein NH_4 -Salz. Der Analyse nach berechnet sich eine Zus. von 2 Mol. Oxalantin u. 2 Mol. NH_3 . Außerdem wurde bei dieser Rk. noch die B. von Aldehyd und die einer festen Verb. vom F. 227° , welche bei etwas höherer Temp. Cyansäuregeruch entwickelt, beobachtet. Ihr Stickstoffgehalt betrug $24,05\%$ N, während sich für das von SCHLIEPER (LIEBIGS Ann. 46. 2) entdeckte und von LIMPFRICHT (LIEBIGS Ann. 111. 134) studierte Oxalantin $24,34\%$ N berechnen. — *Barbitursäure* wirkt auf *alkoh. NH_3* nicht ein, es entsteht nur das Ammoniumsalz der Barbitursäure.

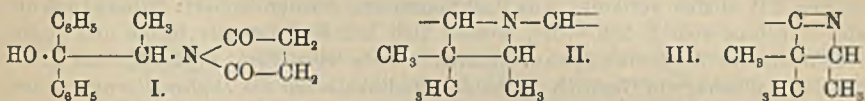
Anilin und Benzophenon liefern bei der Belichtung eine zähe, stark braun gefärbte Fl., die bei der Aufarbeitung nur unverändertes Benzophenon ergab; doch deuten gewisse Erscheinungen bei der Aufarbeitung des Prod. der Rk. auf das eventuelle Vorhandensein eines Kondensationsprod., das aber bei der Behandlung mit KOH wieder gespalten würde. — Auch bei der Belichtung von *p-Toluidin mit Acetophenon* war keine Rk. nachzuweisen. — *Methylanilin + Amylen*. Außer Spuren von Polymerisationsprodd. des Amylens ließen sich keine Reaktionsprodd. nachweisen. Aus *Methylanilin und Acetophenon* entsteht bei der Belichtung eine blaßgelbe Fl., die neben viel unverändertem Ausgangsmaterial und etwas *Acetopinakon* — Krystalle. F. $119-123^\circ$ — eine viscose, braungelbe Base enthält, deren Chloroplatinat einen Gehalt von $22,34$, bezw. $22,77\%$ Pt besitzt, während für das Chloroplatinat eines *Kondensationsprod. $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$* sich ein Pt-Gehalt von $22,62\%$ berechnet.

Methylanilin und Benzophenon. Die zähe, gelbliche, mit farblosen Krystallen (*Benzpinakon*) durchsetzte Reaktionsflüssigkeit enthielt eine Base, deren rubinrote Lsg. in Ä. durch Behandeln mit HCl entfärbt wird, während die saure, wss. Lsg. braunrot gefärbt ist. Sie liefert zwei (oder auch nur eins?) Chloroplatinate, von denen eins vom F. $192-194^\circ$ in A. l., das andere vom F. $195-197^\circ$ darin unl. ist. Die Zus. nähert sich sehr derjenigen des Chloroplatinats des Methylanilins, doch deutet das Verhalten dieser Base, die intensive Färbung seines Chlorhydrates, die Instabilität seiner Salze und andere Tatsachen mehr auf das Vorliegen von Prodd., wie sie WILLSTÄTTER und KOLB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1761) aus Tetra- und Dimethylbenzidin erhielten, wenngleich bei den bisherigen Photosynthesen die direkte Kuppelung zweier aromatischer Reste noch nicht beobachtet worden ist. Für eine derartige Benzidinsynthese spricht ja auch die Leichtigkeit, mit welcher das Methyl- und Dimethylanilin sich zu Alkylderivaten des Benzidins oxydieren lassen. *Benzamid*. Mit verschiedenen Substanzen, wie *Decan, p-Xylol, Benzylalkohol* und *Acetophenon* konnte keine Rk. beobachtet werden.

Chinaldin + Acetophenon. Das Rk.-Prod. enthielt neben viel unverändertem Chinaldin und Benzophenon eine krystallinische Base, kurze Nadeln aus sd. A., F. $208-209^\circ$, wl. in sd. A., mäßig l. in sd. Bzl., die Substanz ist sauerstofffrei, C = $83,52$, H = $6,42$, N = $9,49\%$. Bildet ein Pikrat, orangerote, biegsame Nadeln aus A., F. ca. 230° unter Zers., mit $12,07$, bezw. $12,22\%$ N und ein Chloroplatinat mit $27,26$, bezw. $27,05\%$ Pt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Alkaloid um das *Dichinaldin* von HINZ (LIEBIGS Ann. 242. 326) für das die entsprechenden Analysenzahlen sind: C = $84,5$, H = $5,6$, N = $9,85$, N des Pikrates = $13,65$, Pt des Chloroplatinates = $28,12\%$. Die entsprechende Rk. mit Benzophenon ergab ein negatives Resultat. — *Benzylamin und Benzophenon* wurden vom 21. Mai bis 30. Juli belichtet. Der Inhalt war in eine mit einem zähen gelben Öl durchtränkte feste M. umgewandelt, beim Öffnen des Rohres bemerkte man einen beträchtlichen Gasdruck, sowie starken NH_3 -Geruch. Durch Behandeln mit Ä. wird das Öl entfernt. Die zurückbleibende feste, weiße Masse krystallisiert aus sd. A. + Bzl. in Schuppen vom F. $148-150^\circ$. Sie ist swl. in A., ll. in Bzl., hat basischen Charakter, ist flüchtig, ohne Rückstand zu hinterlassen, das

Destillat riecht stark nach NH_3 , sie gibt ein sll. Acetat, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte, und ein Chlorhydrat, Nadeln aus sd. W., F. 158—160°. Bestst. des Mol.-Gew., sowie Analyse der freien Base u. des Chlorhydrats lieferten auf die Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ stimmende Zahlen, so daß also auch hier die Rk. des Ketons mit der CH_2 -Gruppe des Benzylamins in normaler Weise erfolgt ist. — Nicht reagierte dagegen die CO-Gruppe im *Harnstoff* (*Diphenylharnstoff*), bei welchem die entsprechenden Verss. ein negatives Resultat ergaben.

Das Reaktionsprod. aus *Athylsuccinimid* und *Benzophenon* enthielt zwei krystallinische Verb., eine vom F. ca. 191—195°, stickstofffrei, C = 88,6, H = 4,4%, und eine zweite vom F. 158—162°, mit 2,95% N, die aber beide wohl nicht ganz rein gewesen sein mögen. Jedenfalls ist es nicht unmöglich, daß bei der Rk. ein Prod. von der Formel I. entstanden ist. — α -Methylindol + Salicylaldehyd. Neben



einer weißen, in Ä. unl. Substanz vom F. 223—225° war eine rote, in Ä. l. Verb. vom Charakter eines Indolrotes entstanden, welche wl. in Bzl., ll. in Essigsäure war und an der Luft eine intensive, bald purpur-, bald blutrote Farbe annahm. Die Analyse der noch nicht ganz reinen Substanz ergab C = 79,84, H = 6,39 u. N = 4,23%, während sich für ein Additionsprod. aus Indol und Salicylaldehyd C = 75,9, H = 5,9 u. N = 5,5% berechnen. Doch hat Vf. eine genauere Unters. der Substanz unterlassen, sich vielmehr mit der Feststellung begnügt, daß bei der Rk. wirklich eine Kondensation zwischen der CH_2 - und der CHO -Gruppe eintritt. — Mit *Acetophenon* und *Benzophenon* kondensierte sich das α -Methylindol nicht, sondern es trat nur B. einer roten, harzigen M. ein. — Ebenso wurde das Verhalten von *p*-Aminoacetophenon gegenüber von Alkohol, *p*-Tolunitril und Benzylalkohol im Lichte studiert; doch trat auch hier nur B. geringer Mengen von Harzen ein, während die Substanzen selber nicht verändert wurden.

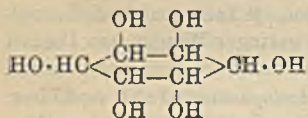
Lutidin wird bei der Belichtung in Ggw. von *Acetophenon* nicht verändert. Mit *Benzophenon* findet die B. von geringen Mengen (ca. 5% vom angewandten Benzophenon) *Benzpinakon* statt, doch gelangt es nicht, das sich vollständig vom Lutidin ableitende Prod. zu identifizieren. — *Kollidin* + *Benzophenon* liefern eine krystallinische Verb. (aus A.) vom F. 205—207°, deren Analyse die Zahlen: C = 82,9, H = 7,3 und N = 4,64 ergab, während sich für ein Additionsprod. aus Benzophenon und Kollidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$, C = 83,1, H = 6,9 u. N = 4,6 berechnen. Die Verb. hat basischen Charakter, beim Erwärmen schm. sie und verflüchtigt sich. Mit etwas H_2SO_4 gibt sich zuerst eine rötlichgelbe, dann grün werdende Färbung, die beim Zufügen von etwas W. ausgeprägt wird, durch überschüssiges W. aber verschwindet. HNO_3 gibt Gelbfärbung, die mit H_2SO_4 über Grün in Rot übergeht. Die Lsg. in Essigsäure gibt mit Chromat einen gelben, mit Ammoniumoxalat einen weißen Nd., mit FeCl_2 tritt weder Färbung, noch Nd. ein. Fügt man zur Lsg. in HCl Platinchlorid, so tritt nicht einmal auf Zusatz von A. eine Fällung ein, dagegen scheidet sich ein (unreines) Chloroplatinat $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ab, wenn man die alkoh. Lsg. der Base mit Platinchlorid mischt und W. zufügt.

Ebenso wie früher nachgewiesen wurde, daß Acetonitril und Benzonitril bei der Besonnung nicht mit Amylen reagieren, reagieren sie auch nicht mit den gesättigten KW-stoffen. Weiterhin wurden auch Nitrile mit Seitenketten untersucht und solche, in welchen die CN-Gruppe vom aromatischen Kern durch

CH₃-Gruppen getrennt war. — *p*-Tolunitril und Acetophenon ergab Acetophenon-pinakon u. ein kristallisiertes, stickstoffreies Prod. vom F. 140–142° (C = 80,07 und H = 6,00%). — Bei der Einw. von *p*-Tolunitril auf Benzophenon wurden Prodd. erhalten, die trotz wiederholter fraktionierter Kristallisationen sich nicht völlig reinigen ließen (F. zwischen 165 u. 185°), aber wohl, nach den vorliegenden Analysen ein Gemisch eines Additionsprod. (C₆H₅)₂C(OH)·CH₂·C₆H₄·CN mit wenig Benzpinakon darstellten. — *m*-Tolunitril lieferte mit Benzophenon etwas Benzpinakon und eine weiße, kristallinische M. von nicht ganz konstantem F. (zwischen 153 und 163°), die den Analysen nach wohl ein Additionsprod. von Benzophenon mit *m*-Tolunitril sein dürfte. — *o*-Tolunitril und Benzophenon. Neben wenig Benzpinakon konnte kein weiteres Rk.-Prod. identifiziert werden.

Während Benzylcyanid an sich im Licht nicht verändert wird, tritt mit Benzophenon eine Rk. ein, die analog derjenigen zwischen Benzophenon und den aromatischen KW-stoffen verläuft. Aus Reaktionsmasse wurden isoliert: Benzpinakon, eine Substanz vom F. 158–167°, welche sich mit Kali intensiv färbte und augenscheinlich das Additionsprod. enthielt, sowie eine Verb. C₁₆H₁₂N₂ vom F. 222 bis 223°, offenbar ein Gemisch der beiden Modifikationen des Diphenylbernsteinsäurenitrils (F. 160°, bezw. 239–240°) — Benzylcyanid und *p*-Toluylaldehyd. Bei dieser Rk. konnte, da das Rk.-Prod. verloren ging, nur die B. des Pinakons des *p*-Toluylaldehyds nachgewiesen werden. Ferner wurden Verss. unternommen, um durch Addition von Amylen an Verbb. mit der Gruppe —CH=N·CH=, bezw. —C≡ zu Verbb. vom Typus II oder III. zu gelangen, aber das Amylen addierte sich weder an Pyridin, noch an Aceto- oder Benzonitril. (Gazz. chim. ital. 44. I. 237–57. 18/3. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Heinrich Wieland und Robert S. Wishart, *Die Synthese des natürlichen Inosits*. Der gewöhnliche Inosit (*Muskelzucker*, *Phaseomannit*, siehe nebensteh.

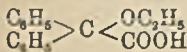


Formel) wird erhalten, wenn man auf Hexaoxybenzol, das sorgfältig von allen Verunreinigungen, insbesondere von anhaftender HCl befreit sein muß, in wss. Suspension Wasserstoff in Ggw. von Palladiumschwarz bei 50–55° einwirken läßt. Kristalle aus W., dem einige Tropfen A. zugesetzt werden; längliche Prismen mit schräger Abschneidung aus 50%ig. Essigsäure, schm. in Übereinstimmung mit den Angaben MAQUENNES (Ann. Chim. et Phys. [6] 12. 570; C. 88. 97) bei 218–219°; gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen u. Eigenschaften vollkommen dem natürlichen Inosit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2082 bis 2085. 27/6. [15/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

George Gerald Henderson, Isidor Morris Heilbron und Matthew Howie, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XVII. *Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Camphen*. (Teil XVI: Journ. Chem. Soc. London 103. 1543; C. 1913. II. 1574.) Camphen liefert mit k. wss. HOCl fast quantitativ Camphenchlorhydrin (SŁAWIŃSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905. 491; C. 1906. I. 136), das durch KOH oder Ag₂O in Isocamphenilanaldehyd, durch PCl₅ in Camphendichlorid und durch Zn und A. in Isoborneol verwandelt wird, so daß es ein Chlorisoborneol sein muß. Durch CrO₃ wird das Chlorhydrin zu einem Chlorketon oxydiert, das ein Chlorcampher sein muß, da es durch Zn und A. in Campher übergeführt wird. — *Camphenchlorhydrin*, C₁₀H₁₇OCl = C₁₀H₁₆Cl·OH, aus Camphen in wenig P.Ae. beim Schütteln mit wss. HOCl, farblose Kristalle, bei der Dest. mit Dampf erhalten, F. 93°, all. — *p*-Nitrobenzoylderivat, C₁₇H₂₀O₄NCl, aus Camphenchlorhydrin in Pyridin und *p*-Nitrobenzoylchlorid, fast farblose Blättchen aus Methylalkohol,

F. 111°, ll. in Bzl., Ä., zwl. in k. Methylalkohol, Pyridin. — *Isoborneol*, aus 20 g Camphenchlorhydrin in 200 cem Methylalkohol bei langem Kochen mit Zn-Band, farblose Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. ca. 207°. — *Camphendichlorid*, aus Camphenchlorhydrin in PAe. und PCl_5 . — *Isocamphenilanaldehyd*, aus Camphenchlorhydrin beim Kochen mit wss. oder methylalkob. KOH oder aus dem Chlorhydrin in Ä. beim Erhitzen mit feuchtem Ag_2O . — *Chlorketon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OCl}$ (β -Chlorcampher?), aus Camphenchlorhydrin und CrO_3 in Eg. bei kurzem Erhitzen, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 132°, ll. in organischen Fl., sublimiert, mit Dampf flüchtig. *Oxim*, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 142–143°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}$, farblose Blättchen, F. 220–221°. Das Chlorketon liefert beim Kochen mit Zn-Band und A. *Campher*. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1367–72. Mai. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Abt.) FRANZ.

A. Johnsen, *Krystalle von Diphenyläthoxylessigsäure*. Die S. mit der nebenstehenden Formel wurde zuerst von NICKELL (Beitrag zur Kenntnis der Benzilsäure und der Diphenylglykolsäure, Dissert. Königsberg, 1899) dann von EBDREICH (Königsberg, 1907) dargestellt, F. 114°. Aus Ä. triklin, 1,7019 : 1 : 0,8166, $\alpha = 72^\circ 3'$, $\beta = 116^\circ 2'$, $\gamma = 120^\circ 40'$. Tafeln nach (100), danach auch sehr gut, nach (010) u. (001) gut spaltbar. Farblos. In Bzl. und Chlf. ll. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 430–31. 15/7. Kiel.) ETZOLD.

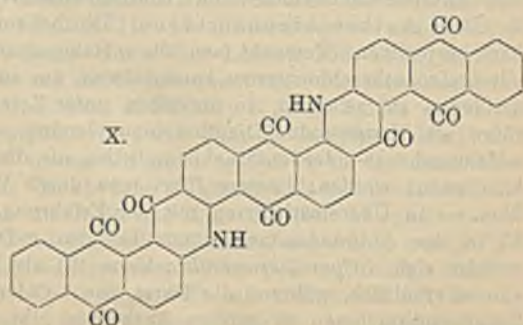
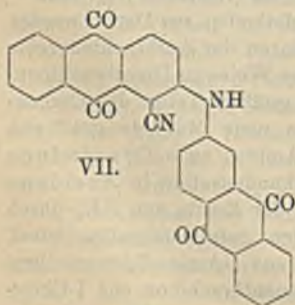
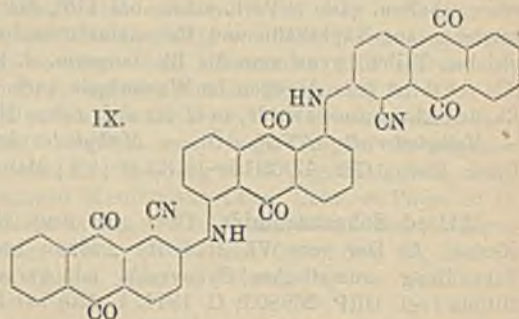
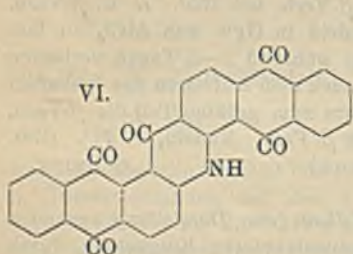
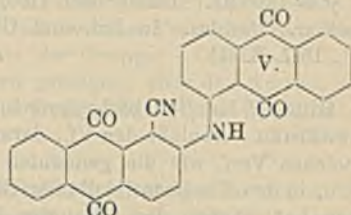
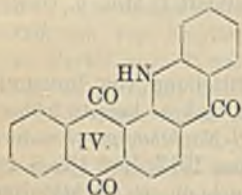
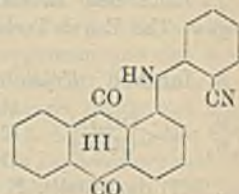
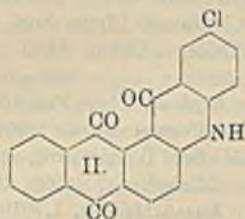
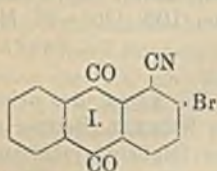


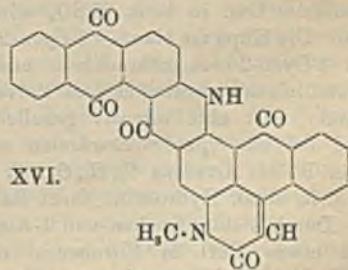
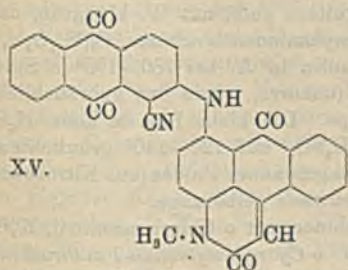
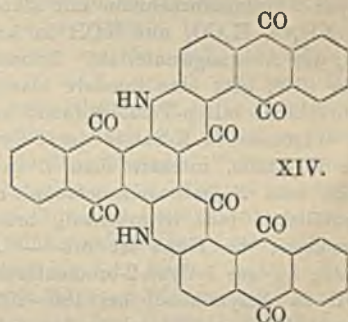
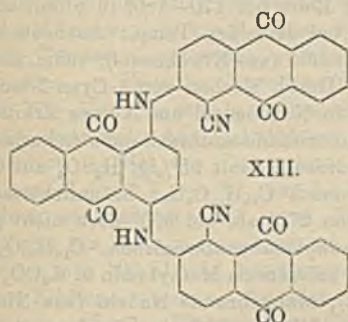
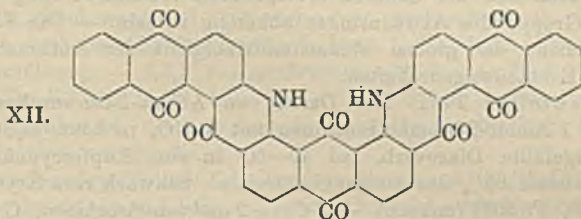
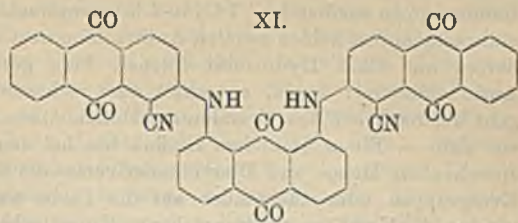
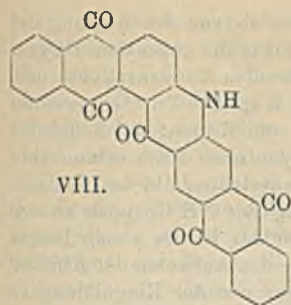
berg, 1907) dargestellt, F. 114°. Aus Ä. triklin, 1,7019 : 1 : 0,8166, $\alpha = 72^\circ 3'$, $\beta = 116^\circ 2'$, $\gamma = 120^\circ 40'$. Tafeln nach (100), danach auch sehr gut, nach (010) u. (001) gut spaltbar. Farblos. In Bzl. und Chlf. ll. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 430–31. 15/7. Kiel.) ETZOLD.

M. Gina, *Über β -Naphthoylpropionsäure*. Die Mitteilung von BORSCHKE und SAUERNHEIMER veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß er bereits früher nach dem gleichen Verf. wie die genannten Autoren die β -Naphthoylpropionsäure dargestellt u. in den Rendiconti della Società chimica italiana 1912. Heft IX. S. 239 beschrieben hat. Neben der genannten Verb. wurde auch die α -Naphthoylpropionsäure erhalten. Die α -Verb. schm. bei 118°, die β -Verb. bei 165°. α - u. β -Verb. entstehen aus Naphthalin und Bernsteinsäureanhydrid in Ggw. von AlCl_3 zu fast gleichen Teilen, wenn man die Rk. langsam, d. h. während 2–3 Tagen verlaufen läßt. Erhitzt man dagegen im Wasserbade auch nach dem Aufhören der lebhaften Rk. des Aluminiumchlorids, so bildet sich neben Harz zum größten Teil die β -Verb. — *Methylester der α -Verb.* Öl. — *Methylester der β -Verb.* Nadeln, F. 74°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2115–16. 27/6. [4/6.] Mailand.) SCHMIDT.

Alfred Schaarschmidt, *Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone*. I. Der vom Vf. studierte Aufbau hochmolekularer Ringketone durch Behandlung aromatischer Cyanverbb. mit verseifenden, bzw. kondensierenden Mitteln (vgl. DRP. 269800; C. 1914. I. 720) hat bis jetzt besonders bei der Darst. von Anthrachinonacridon- und Thioxanthonderivaten gute Resultate ergeben. — A. Über Anthrachinonacridone. Die bekannten Methoden zur Darst. werden kurz besprochen. Versucht man, die o-Halogencarbonsäuren der Anthrachinonreihe mit Aminoanthrachinonen zu kondensieren, um auf diese Weise zu Dianthrachinonacridonen zu gelangen, so entstehen unter Zers. des größten Teiles der Carbonsäure als Hauptprodd. Dianthrachinonylamine. — Die neue Methode geht von o-Halogenbenzo- oder -anthrachinonnitrilen aus, die mit Aminen zu o-Cyanaminen kondensiert werden; letztere führt man durch Weiterkondensation in Acridone über. — In Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß der Ersatz von NH , durch Cl in der Anthrachinonreihe nur bei den α -Derivaten gute Ausbeuten liefert, erweist sich *1-Cyan-2-bromanthrachinon* (I.) als leicht aus 1-Amino-2-bromanthrachinon erhältlich, während die Darst. von 1-Chlor-2-cyananthrachinon aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon zu geringe Ausbeuten gibt. Bromderivate sind auch in der

Anthracinonreihe reaktionsfähiger als die entsprechenden Chlorderivate; das in o-Stellung zu CN befindliche Br zeigt, besonders Aminoanthrachinonen gegenüber, eine unerwartet große Reaktionsfähigkeit. Bei der Umsetzung mit NH_3 wird anscheinend ein Teil des Cyanids verseift. Versucht man, mittels p-Toluolsulfamid über das 1-Cyan-p-toluolsulfaminoanthrachinon und Verseifung des letzteren zum Amin zu gelangen, so tritt bei Abspaltung des Säurerestes gleichzeitig Verseifung der Nitrilgruppe ein, und man erhält 2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäureamid. Glatt reagiert 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Methylamin und Anilinen, sehr leicht und quantitativ mit Aminoanthrachinonen in Nitrobenzol ohne Zusatz eines Katalysators,





während z. B. o-Chlorbenzonnitril mit Aminoanthrachinonen weit langsamer und unvollständiger und nur in Ggw. von Katalysatoren (CuO) reagiert. — Die Kondensation der Nitrile zu Acridonen erfolgt am besten durch konz. H_2SO_4 . Verseifungsprodd. waren neben den Acridonen nicht zu fassen; vermutlich entsteht anstatt der freien Carbonylverb. zunächst ein Iminoacridon, das sofort in Acridon und NH_3 zerfällt.

Die Cyanide sind um so weniger gefärbt, je weiter ihre Gruppe NH von den Carbonylen der Anthrachinonkerne entfernt ist; bei den Diimiden hängt die

Intensität der Farbe wie bei den Diaminoanthrachinonen ab von der Stellung der Iminogruppen zueinander. 1-Cyan-2-bromanthrachinon, sowie die außer dem 1-Cyananthrachinonrest keinen zweiten Anthrachinonrest enthaltenden Kondensationsprodd. liefern mit alkal. Hydrosulfit intensiv blau gefärbte Küpen. Tritt ein zweiter Anthrachinonrest hinzu, so erhält man rotbraune bis rote Küpen; die Reduktion geht demnach bei den Cyandianthrachinoniminen am cyanfreien Anthrachinonkern vor sich. — Einen ähnlichen Einfluß wie bei den Cyanderivaten übt bei den entsprechenden Mono- und Diacridonderivaten die Stellung der NH-Gruppen zu den Ketogruppen oder zueinander auf die Farbe aus. Mit der B. des neuen Ringes werden die Verbb. zu ausgesprochenen Küpenfarbstoffen; das Auftreten der Affinität der Leukokörper zur Pflanzenfaser scheint nicht so sehr von der Ringbildung an sich, als vielmehr von der dadurch ermöglichten Wechselwirkung zwischen der CO- und NH-Gruppe des Acridonringes abhängig zu sein. — Die Färbungen besitzen entsprechend der großen Widerstandsfähigkeit der Anthrachinonacridone hervorragende Echtheitseigenschaften.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *1-Cyan-2-bromanthrachinon* = I. diazotiert man 1-Amino-2-bromanthrachinon mit NaNO_2 in konz. H_2SO_4 , trägt die durch W. ausgefällte Diazoverb. bei 40—50° in eine Kupfercyanürslg. ein und kocht auf; Ausbeute 65% des Ausgangsmaterials. Schwach rosa Kryställchen (aus sd. Nitrobenzol), F. 302° (unkorr.). — *1-Cyan-2-aminoanthrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 170—180° (6 Stdn.) oder mit NH_4Cl , K_2CO_3 und KOH in Amylalkohol bei derselben Temp.; Ausbeute ca. 50% des Ausgangsmaterials. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); schm. nicht unter 310°, gibt eine intensiv blaue Küpe. — Durch Kochen von 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit *p*-Toluolsulfamid und K_2CO_3 in Nitrobenzol und kurzes Erhitzen des entstandenen K-Salzes des 1-Cyan-2-*p*-toluolsulfaminoanthrachinons (scharlachrote Krystalle, intensiv blau l. in alkal. Hydrosulfit) mit 95%ig. H_2SO_4 auf 60° erhält man *2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäureamid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; bräunlichorange Kryställchen (aus Nitrobenzol), bräunt sich von 270° ab, bei 300° noch nicht geschmolzen; die Küpe ist rot. — *1-Cyan-2-methylaminoanthrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (analog I.), aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit salzsaurem Methylamin u. K_2CO_3 + KOH in Amylalkohol bei 180—200° (4 Stdn.); orangebraune Nadeln (aus Nitrobenzol), F. über 305°, wl. in den gebräuchlichen Mitteln, ll. in h. Nitrobenzol; die rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen gelb, mit W. blaugrün, dann gelb. Die Küpe ist blau. — *1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und *p*-Chloranilin in A. bei 180—190° (8 Stdn.); krystallinisches, bräunlichrotes Pulver, F. 265° (unkorr.), wl. in den gebräuchlichen Mitteln, gibt eine intensiv grünlichblaue Küpe. Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei ca. $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 120—140° grünlichbraun unter B. des *Acridons* $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ = II.; orangebraunes Pulver (aus Nitrobenzol), rot l. in alkal. Hydrosulfit, färbt Baumwolle schwach gelborange.

Durch 4-stdg. Kochen von 1-Aminoanthrachinon mit *o*-Chlorbenzonnitril, K_2CO_3 und etwas CuO in Nitrobenzol erhält man *o-Cyanphenylamino-1-anthrachinon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ = III.; violettrotes Pulver (aus Nitrobenzol), F. 276—277°; die Küpe ist rot, die Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, beim Erhitzen rotbraun. — *1-(N)-2-Anthracridon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ = IV., aus III. mit 95%ig. H_2SO_4 bei 120—130°; violettrotes Krystallpulver (aus Nitrobenzol), violettblau l. in alkal. Hydrosulfit, färbt Baumwolle rot. — Das Kondensationsprod. aus 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon u. 2 Mol. *o*-Chlorbenzonnitril liefert mit H_2SO_4 in gleicher Weise ein Diacridon, welches Baumwolle aus blauvioletter Küpe intensiv violett färbt. — *1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylamin*, $\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ = V., durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol; Ausbeute nahezu quanti-

tativ. Bräunlichorange Nadeln (aus Nitrobenzol), schm. noch nicht bei 300°, swl. in tiefsd. Mitteln, orangerot in viel sd. Nitrobenzol; blau l. in konz. H_2SO_4 , durch W. wieder fällbar; bei ca. 140° wird die Lsg. grün, dann braun unter Acridinbildung. Die rotbraune Küpe färbt Baumwolle schwach orangebraun. Das Nitril ist sehr schwer verseifbar und verändert sich z. B. bei 8-stdg. Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 oder konz. HCl im Rohr auf 150° nicht. — *1,2,2',1'-Dianthrachinonacridon*, $C_{29}H_{13}O_5N$ = VI., aus V. mit konz. H_2SO_4 bei 160–170° ($\frac{1}{4}$ Stde.); Ausbeute quantitativ. Dunkelrote Kryställchen (aus Nitrobenzol), swl. auch in hochsd. Mitteln, braungelb in konz. H_2SO_4 , blauviolett in alkal. Hydrosulfit; die blauvioletten Färbungen auf Baumwolle werden mit schwacher Natriumhypochloritlsg. feurig rotorange. — *1-Cyan-2,2'-dianthrachinonylamin*, $C_{28}H_{13}O_5N$ = VII., aus 2-Aminoanthrachinon und 1-Cyan-2-bromanthrachinon analog V.; braungelbe Blättchen (aus ca. 70 Tln. sd. Nitrobenzol), bei 310° noch nicht geschmolzen, wl. in den gebräuchlichen Mitteln auch beim Erhitzen, grün in konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen hellbraun unter Acridinbildung. — *1,2,2',3'-Dianthrachinonacridon*, $C_{29}H_{13}O_5N$ = VIII., aus VII. mit 10 Tln. 96%ig. H_2SO_4 bei 160–170° ($\frac{1}{4}$ Stde.); braungelbes Pulver, swl. auch in sd. Nitrobenzol; die rote Lsg. in alkal. Hydrosulfit färbt Baumwolle rot, nach dem Waschen orangegelb.

Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',5'-diaminoanthrachinon, $C_{44}H_{20}O_8N_4$ = IX., aus 1,5-Diaminoanthrachinon und 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Na-Acetat in sd. Nitrobenzol (2 Stdn.); Ausbeute nahezu quantitativ. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, bei 315° noch nicht geschmolzen; swl. auch in hochsd. Mitteln, blau in konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen rotbraun; erzeugt auf Baumwolle aus olive gefärbter Küpe rote Nuancen. — *Trianthrachinondiacyridon* $C_{44}H_{18}O_8N_2$ = X., aus IX. mit konz. H_2SO_4 bei 170–180° ($\frac{1}{4}$ Stde.); rotbraunes Pulver, äußerst wl. auch in hochsd. Mitteln, färbt Baumwolle aus violettblauer Küpe violettblau, nach dem Waschen intensiv braunrot. — Bei der Darst. von *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',8'-diaminoanthrachinon*, $C_{44}H_{20}O_8N_4$ = XI., aus 1,8-Diaminoanthrachinon und 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Natriumacetat in sd. Nitrobenzol (2 Stdn.) ist die Ausbeute bedeutend geringer als beim entsprechenden 1,5-Derivat; feinkrystallinisches, dunkelrotbraunes Pulver (aus 100 Tln. sd. Nitrobenzol), schm. nicht bis 315°, blau l. in konz. H_2SO_4 , beim Erhitzen rotbraun. Aus der olive gefärbten Küpe erhält man auf Baumwolle intensiv rotbraune Färbungen. — *Trianthrachinondiacyridon*, $C_{44}H_{18}O_8N_2$ = XII., aus XI. mit konz. H_2SO_4 bei 170° ($\frac{1}{2}$ Stde.); rotbraun, swl. auch in hochsd. Mitteln, färbt Baumwolle aus violettblauer Küpe intensiv rotbraun. — *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',4'-diaminoanthrachinon*, $C_{44}H_{20}O_8N_4$ = XIII., aus 1,4-Diaminoanthrachinon wie die übrigen Nitrile; braunviolettes, krystallinisches Pulver, swl. in hochsd. Mitteln, violettblau in konz. H_2SO_4 , beim Erhitzen olivgrün. Die Küpe ist violett. — *Trianthrachinondiacyridon*, $C_{44}H_{18}O_8N_2$ = XIV., aus XIII. mit konz. H_2SO_4 bei 160–170° ($\frac{1}{2}$ Stde.); schwarzblau, swl. in organischen Mitteln, färbt Baumwolle aus violetter Küpe violettblau. — *1-Cyan-2-anthrachinonylamin-4',1'-methyl(N)-anthrapyridon*, $C_{29}H_{17}O_4N_3$ = XV., aus 4-Amino-1-methyl(N)-anthrapyridon und 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Natriumacetat in sd. Nitrobenzol (2 Stdn.); braune Blättchen (aus Nitrobenzol), schm. nicht bis 315°, rot l. in konz. H_2SO_4 , färbt Baumwolle aus braunroter Küpe rot. — *Anthrachinonmethylanthyrapyridonacridon*, $C_{39}H_{19}O_5N_3$ = XVI., aus XV. mit konz. H_2SO_4 bei 170–190° ($\frac{1}{2}$ Stde.); rot, rot l. in konz. H_2SO_4 , färbt Baumwolle aus roter Küpe rot. (LEBIGS Ann. 405. 95–127. 6/5. [24/3.] Paris. Sorbonne. Lab. HALLER, u. Charlottenburg. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Otto Diels und Ernst Fischer, *Über N-Demethylkodein*. Nach DIELS und FRITZSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3021; C. 1911. II. 1782), sowie nach DIELS 37*

und PAQUIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2008; C. 1913. II. 427) verbinden sich die Azodicarbonsäureester mit Aminen zu Additionsprodd.; so gibt z. B. der Azodicarbonsäurediäthylester mit Dimethylamin die Verb. $C_2H_5 \cdot O \cdot OC \cdot N(CH_3 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Letztere wird beim Erwärmen mit verd. SS. in Hydrazoester, Formaldehyd und Monomethylamin gespalten. In analoger Weise lassen sich auch andere Azoesteradditionsprodd. spalten. Hierdurch ist ein neuer Weg zur Entalkylierung von Aminen und insbesondere von am Stickstoff alkylierten Alkaloiden gegeben. Die erwähnten Rkk. finden beim Methylpiperidin, Atropin, Morphin und Kodein statt. — Kodein gibt in Acetonlsg. mit Azodicarbonsäuredimethylester ein Additionprod., das ein hellgelbes, amorphes Pulver darstellt und ziemlich zersetzlich ist. Erwärmt man dieses Additionsprod. oder das rohe Reaktionsprod., das durch Umsetzung des Kodeins mit Azoester in Methylalkohol u. durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei gelinder Temp. entsteht mit n. HCl auf dem Wasserbade, so erhält man neben Formaldehyd u. Hydrazodimethylester das *N*-Demethylkodein, $C_{17}H_{19}O_3N$, im Form des salzsauren Salzes und aus diesem mittels NH_3 die freie Base. Sechseckige Blättchen aus Aceton, F. 182°; sll. in w. Methylalkohol u. A.; zl. in Aceton; wl. in W. und Ä. — *HCl*-Salz. Nadeln aus 50%ig. A.; zers. sich gegen 314°, ohne vorher zu schm., l. in h. W., sll. in Methylalkohol, A., swl. in Aceton. — *Diacetyl-N-demethylkodein*, $C_{21}H_{23}O_5N$. Aus der Base und Essigsäureanhydrid. Flache Krystalle aus absol. A., Nadeln aus Bzl., F. 176—178°; sll. in Aceton, Chlf., zl. in Methylalkohol, w. absol. A., fast unl. in Ä., PAe., k. Wasser. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2043—47. 27/6. [15/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Walter Klee, *Über die Alkaloide von Papaver orientale*. (Kurzes Ref. nach Ztschr. f. angew. Ch. s. C. 1913. II. 2046.) Nachzutragen ist folgendes. Essigsäureanhydrid verestert bei Siedetemp. die OH-Gruppe des Isothebains und wird außerdem am N addiert. Darauf erfolgt unter Abspaltung von Essigsäure eine Aufspaltung des N-haltigen Ringes am α -C-Atom. Das entstehende Diacetylderivat ist deshalb opt.-inaktiv. — Der HOFMANNsche Abbau durch erschöpfende Methylierung führt zu: 1. einem opt.-akt. Isothebainmethyläthermethylsulfat, aus dem 2. durch Kochen mit Natronlauge zwei verschiedene Methinbasen entstehen, nämlich eine opt.-inaktive, amorphe, bei der die Aufspaltung des N-haltigen Ringes an C_9 erfolgt ist und die als *Isothebainmethinmethyläther* bezeichnet werden muß, und eine gut kristallisierende, linksdrehende Methinbase, bei der innerhalb des N-haltigen Ringes eine Aufspaltung eingetreten ist und die als *9,10-Dihydro-9-dimethylamino-3,4,5-trimethoxy-8-vinylphenanthren* aufgefaßt werden muß. — 3. Beide Methinbasen addieren Dimethylsulfat unter B. kristallisierter Isothebainmethinmethylätherdimethylsulfate, die beim Erhitzen mit Natronlauge zerfallen in 4. Trimethoxyvinylphenanthren und Trimethylamin. — 5. Bei der Oxydation der Vinylverb. mit $KMnO_4$ entsteht eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, die 6. beim Erhitzen mit Eg. ein Trimethoxyphenanthren liefert, das identisch ist mit dem von VONGERICHTEN zuerst aus Morphenol gewonnenen und von PSCHORR und KOCH synthetisch hergestellten 3,4,5-Trimethoxyphenanthren. — Wie das Isothebain gibt auch das Morphothebain bei der Oxydation mit alkoh. Jodlsg. keine gelbgefärbte Dehydroverb., sondern einen dunkelgrünen, amorphen Körper; das Gleiche gilt für die Methyläther.

Experimenteller Teil. *Isothebain*, $C_{19}H_{21}O_3N$, fast farblose, stark lichtbrechende, etwas lichtempfindliche, rhombische Krystalle, $a : b : c = 0,95145 : 1 : 1,61846$ (nach RIEDEL), F. 203—204°, ll. in Chlf., zll. in A. u. Holzgeist, schwerer

l. in Ä. Die Lsgg. nehmen an der Luft grünliche Färbung an. $[\alpha]_D^{18} = +285,1^{\circ}$ (0,4932 g in A. zu 25 ccm). Mit konz. H_2SO_4 gibt das Isothebain keine, mit ERDMANN'S Reagens eine blaßgelbe, mit FRÖHDE'S Reagens eine blaue, dann grüne, mit MANDELIN'S Reagens eine helloliv, dann olivbraune Färbung, mit konz. HNO_3 eine höchst charakteristische, prachtvoll dunkelviolette Färbung, die später in Schmutziggelb u. Rötlichgelb übergeht. Das Chlorhydrat krystallisiert in kleinen, schlecht ausgebildeten, sil. Krystallen, das Sulfat in kleinen, zu Drusen angeordneten, bei $120-121^{\circ}$ unter Zers. schm., sil. Nadeln, das Nitrat in farblosen, zu Rosetten gruppierten, in W. und A. verhältnismäßig swl. Krystallen, das l-Ditartrat in kurzen, zu Rosetten gruppierten, in W. zll., in A. swl. Nadeln.

Diacetylisothebain, $C_{19}H_{19}O_8N(COCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, aus Isothebain, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, weiße Blättchen aus 30%ig. A., F. $80-85^{\circ}$, sll. in A., wl. in W., opt.-inaktiv. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Um nachweisen zu können, ob der Isothebainmethyläther mit dem Morphothebaindimethyläther identisch oder ein optischer Antipode desselben ist, wurde der bisher noch nicht bekannte Morphothebaindimethyläther dargestellt. Das nach den Angaben von KNORR gewonnene *Morphothebain*, $C_{17}H_{14}N(OCH_3)(OH)_2$, bildet kleine, derbe, schwach grün gefärbte Nadeln, F. $197-198^{\circ}$. Die Reinigung der zu niedrig schm. Anteile gelingt am besten über das Chlorhydrat. $[\alpha]_D^{15} = -130^{\circ}$ (0,4424 g gel. in A. zu 50 ccm). Reines Morphothebain gibt mit konz. H_2SO_4 keine, mit konz. HNO_3 eine blutrote bis rotbraune, mit ERDMANN'S Reagens eine blaßgelbe bis rötliche, mit FRÖHDE'S Reagens eine stahlblaue, über Graublau gelbgrün werdende, mit wenig MANDELIN'S Reagens eine schmutzig violette, mit viel Reagens eine braune Färbung. — *Morphothebaindimethyläther*, $C_{17}H_{14}N(OCH_3)_2$, aus der Base in isoamyläth. Suspension und naszierendem Diazomethan nach GADAMER, schwach gelblicher Firnis, gibt mit konz. H_2SO_4 keine, mit konz. HNO_3 eine hellbraune, mit ERDMANN'S Reagens keine oder schwach gelbliche, mit FRÖHDE'S Reagens eine blaßgrüne, mit MANDELIN'S Reagens eine violette bis braune Färbung. d-Ditartrat, $C_{17}H_{14}N(OCH_3)_2 \cdot C_4H_6O_8$, weiße Nadeln, F. 205° unter Zers., ll. in W., swl. in A., $[\alpha]_D^{15} = -74,3^{\circ}$ (0,3280 g gel. in W. zu 25 ccm). $[\alpha]_D$ des aus dem Ditartrat regenerierten Morphothebaindimethyläthers $= -184,8^{\circ}$ (in Chlf.). — *Isothebainmethyläther*, $C_{17}H_{14}N(OCH_3)_2$, dargestellt wie der Morphothebaindimethyläther, farbloser Firnis, $[\alpha]_D^{15} = +234,5^{\circ}$ (in Chlf., aus 0,3430 g l-Ditartrat regeneriert). l-Ditartrat, aus kleinen Nadeln bestehende Drusen aus A., F. $226-227^{\circ}$ unter Zers., $[\alpha]_D^{15} = +143^{\circ}$ (0,3278 g gel. in W. zu 25 ccm). Das Salz ist dem d-Ditartrat des Morphothebaindimethyläthers außerordentlich ähnlich.

Isothebainmethyläthersulfat, $C_{20}H_{22}O_8N(CH_2)(SO_4 \cdot CH_3)$, aus der Base und Dimethylsulfat in Ggw. von Natronlauge, Nadeln aus A. + Ä., F. $237-238^{\circ}$, sll. in W., zll. in A., $[\alpha]_D^{15} = +158,1^{\circ}$ (0,4468 g gel. in W. zu 25 ccm). — *Isothebainmethinmethyläther*, $C_{17}H_{16}O_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2$, aus dem Isothebainmethyläthersulfat und sd. Natronlauge, derbe, farblose Nadeln aus Ä., F. $104-105^{\circ}$; ll. in Ä., addiert Brom, entfällt sofort $KMnO_4$, $[\alpha]_D^{15} = -283,9^{\circ}$ (0,4182 g gel. in Ä. zu 25 ccm). In der Mutterlauge der krystallinischen, linksdrehenden Methinbase (9,10-Dihydro-9-dimethylamino-3,4,5-trimethoxy-8-vinylphenanthren) befindet sich eine zweite, amorphe, opt.-inaktive Methinbase. Die krystallinische Methinbase gibt mit FRÖHDE'S Reagens eine gelbe, über Gelbgrün, Grün, Blaugrün und Blau wieder grün werdende, die amorphe Methinbase eine rote, dann eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Mit ERDMANN'S Reagens gibt die krystallinische Base eine gelbe bis orange gelbe, die amorphe Base eine rote, bei weiterem Zusatz von Reagens blaugrün u. grün werdende Färbung. MANDELIN'S Reagens gibt mit der krystallinischen Base eine intensiv dunkelgrüne, später rotbraun werdende, mit der amorphen Base eine dunkelgrüne, dunkeloliv bis braun werdende Färbung. Konz. H_2SO_4

erzeugt mit der krystallinischen Base eine gelbe, mit der amorphen eine gelbrote, konz. HNO_3 eine schwach gelblichbraune, bezw. eine grüne, dann rotbraun werdende Färbung.

Isothebainmethinmethylätherdimethylsulfat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, aus dem Methinbasengemisch und Dimethylsulfat in äth. Lsg., farblose Nadeln, F. 195–196°, opt.-inaktiv, ist also das Additionsprod. der amorphen, opt.-inaktiven Methinbase. Aus der äth. Lsg. der krystallinischen, linksdrehenden Methinbase wird durch überschüssiges Dimethylsulfat das Additionsprod. als gelblicher Firnis abgeschieden, in dem farblose Krystallrosetten eingebettet sind, die indessen bei längerer Einw. des Dimethylsulfats in ein amorphes Polymerisationsprod. des durch Abspaltung von Aminbase entstehenden Vinylphenanthrens übergehen. — *3,4,5-Trimethoxy-8-vinylphenanthren*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, aus Isothebainmethinmethylätherdimethylsulfat und NaOH in Ggw. von Holzgeist nach PSCHORR neben Trimethylamin, gelbbraune, zähe M., addiert Brom, entfärbt sofort KMnO_4 . — *3,4,5-Trimethoxyphenanthren-8-carbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{COOH}$, aus dem Vinylphenanthren u. KMnO_4 in Acetonlsg. nach PSCHORR neben einem amorphen, neutral reagierenden Körper, gelbliche Blättchen oder derbe, zu Rosetten angeordnete Nadeln aus Eg., F. 170–171°, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Bzl. und Eg. mit violetter Fluoreszenz, läßt sich in alkoh. Lsg. glatt mit alkoh. $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titrieren. Liefert beim Erhitzen des Ca-Salzes im Vakuum auf 250° fast nur den Methylester dieser S., beim Erhitzen mit Eg. im Rohr auf 220° dagegen das *3,4,5-Trimethoxyphenanthren*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$, als gelbbraunen Firnis; Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, dunkelrote Nadeln, die ungereinigt bei 160° schm., während das reine Pikrat (VONGERICHTEN und DITTMER, sowie PSCHORR und KOCH) den F. 166° zeigt.

Anhang. Über die biologische Bedeutung der Alkaloide in *Papaver orientale*. Auf Grund quantitativer Bestst. und Trennungen beider Alkaloide, über die in eingehender Weise berichtet wird, hat Vf. ermittelt, daß sich beim Erwachen der Vegetation hauptsächlich Isothebain in der Pflanze findet, das aber bei der weiteren Entw. in den Monaten Mai bis Juni zum größten Teil verschwindet; dafür tritt Thebain auf. Nach dem Absterben der oberirdischen Teile konnte aber wieder fast nur Isothebain in den Wurzeln nachgewiesen werden. Dieser Wechsel der Basen wiederholt sich bei der Entw. des zweiten Triebes in den Monaten August bis November, so daß die Pflanze auch im Spätherbst in überwiegender Menge Isothebain enthält. Aus der eigenartigen Umwandlung der Basen ineinander, andererseits aber auch aus der Tatsache, daß der Alkaloidgehalt der Pflanze sich vor und nach der Blütezeit nicht wesentlich ändert und endlich aus der Beobachtung, daß sich in dem Kraut große Mengen von KNO_3 finden, glaubt Vf. den Schluß ziehen zu dürfen, daß den Alkaloiden von *Papaver orientale* nicht die Hauptaufgabe zufällt, als N-Quelle für die Eiweißsynthese zu dienen, sondern daß Thebain und Isothebain in der Pflanze eine ganz besondere Funktion übernehmen müssen, in die uns zurzeit noch jeder Einblick fehlt. (Arch. der Pharm. 252. 211 bis 273. 27/6. und 22/7. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Emil Terlanday, *Zur Frage der inneren Struktur der Krystalle*. Vf. beschrieb (Ann. der Physik [4] 39. 1207) ein Präparat, mit dem er durch schief gelegte dünne Glaslamellen eine Lamellarität des Calcits nachzuweisen suchte. Indem er dieses Präparat für die Ableitung der Doppelbrechung verwertet, gelangt er zu dem Schluß, daß die Krystalle aus Baukryställchen und einer Intervallenmaterie aufgebaut sein müssen. Diese Schlußfolgerung führt ihn in im Original nachzulesender

Weise schließlich zu folgender Definition: Die Körper sind Materiesysteme, welche aus gut charakterisierbaren Systemen niederen Ranges bestehen, zwischen welchen letzteren eine zu dem System gehörende Intervallenmaterie vorhanden ist; die letzteren Systeme bestehen weiterhin wieder aus Systemen noch niedrigeren Ranges mit einer zum System gehörenden Intervallenmaterie und so in infinitum. (N. Jahrb. f. Mineral 1914. I. 93—112. 18/7.)

ETZOLD.

F. Rinne, *Über eine reversible optische Wandlung des Bauerits durch Quellen und Schrumpfen*. Das Endprod. $\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ der vom Vf. als Bauerit bezeichneten Bleichungsreihe der dunklen Glimmer ist bis jetzt nur künstlich erhalten worden als weiße, seidig glänzende Pseudomorphose nach Biotit. Dieses „Kieselgel“ macht optisch den Eindruck krystalliner Materie, verhält sich wie ein einheitliches Krystallindividuum. Seine Wasserführung ändert sich nach der Temp. u. dem Wassergehalt der Luft, selbst gegläht ist es noch optisch einachsrig negativ und etwas stärker doppelbrechend. Legt man dieses Endprod. in W., so quillt es sofort merklich auf, dabei behält es noch seinen Zusammenhalt, zeigt aber keine Doppelbrechung mehr. Läßt man die Blättchen an der Luft liegen, so kehren sie in ihren früheren optisch wirksamen Zustand zurück, beim Befeuchten mit W. werden sie wieder isotrop usw. Statt W. kann man auch Benzin nehmen. Wenn die trockene Substanz regelmäßige Struktur hat, muß in Wirklichkeit auch die gequollene krystallin sein. Einen solchen Zustand möchte Vf. als krystallin-pseudoamorph bezeichnen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 347—49. [8/12. 1913.]* Leipzig.)

ETZOLD.

Landmann, *Über Pseudomorphosen von Quarz nach Kalkspat und von Quarz nach Schwerspat aus den Flußspatgängen am Wölsenberg in der Oberpfalz*. Vf. stellt die früher (Zentralblatt f. Min. und Geol. 1913. 353; C. 1913. II. 453) beschriebenen Pseudomorphosen von Quarz nach Kalkspat ganz sicher u. beschreibt neu solche nach Schwerspat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 385—86. 1/7. München.)

ETZOLD.

Laura Hezner, *Über ein neues Umwandlungsprodukt von Serpentin*. Nachdem Vf. bereits ein violettes Umwandlungsprod. von Serpentin aus Tasmanien beschrieben hat (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 569; C. 1912. II. 1690; vgl. auch HIMMELBAUER, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 133; C. 1914. I. 1012, und PETTERD, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 150; C. 1914. I. 1109), gibt sie heute Kunde von einem jenem Stichtit ähnlichen Umwandlungsprod. mazedonischen Chromerz führenden Serpentin. Dasselbe ist violett gefärbt, dicht, glatt, wachsglänzend, sehr schwach doppelbrechend, hat basale Spaltbarkeit, D. 2,65, Härte 2—3 und ist beim Kochen in konz. HCl nur wl. Nach der untenstehenden Analyse liegt ein Silicat vor, für welches sich nach Abzug der Carbonatbeimengung die Formel $29\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_8 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 21(\text{CrAl})(\text{OH})_3$ berechnet, welche jedoch offenbar nur eine Möglichkeit unter anderen darstellt.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	$\text{H}_2\text{O} (110-)$	$\text{H}_2\text{O} (110+)$	CO_2	Summe
31,32	3,87	11,53	1,63	1,15	36,64	0,23	11,09	3,08	100,54.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 386—88. 1/7. Zürich.)

ETZOLD.

Arthur Russel, *Vorkommen von Dundasit in Derbyshire und Co. Galway*. Das seltene wasserhaltige Bleialuminiumcarbonat bildet in der Bleizinkgrube Mill Close bei Wensley kleine, weiße oder gelbe, radialstrahlige, kugelige Aggregate auf Flußspat oder Hornstein, dagegen in der Clementsgrube teils schneeweiße, seiden-

glänzende, aus Nadeln bestehende Kugeln auf schwarzem Schiefer, teils lockere Aggregate von schneeweißen Nadeln in Hohlräumen eines Quarz, Blende, Bleiglanz und Calcit führenden Erzganges. (Mineral. Mag. 16. 272—73; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 381. 18/7. Ref. BUSS.) ETZOLD.

L. Jugovics, *Beiträge zur Kenntnis der optischen Eigenschaften des Olivins.*

1. Olivin von Medves aus Basalttuff besteht aus 14,73 Mol.-% Fayalit (Fe_2SiO_4) u. 85,27 Mol.-% Forsterit (Mg_2SiO_4). — 2. Olivin von Dobra in pliocäнем Basalttuff besteht aus 12,62 Mol.-% Fayalit und 87,38 Mol.-% Forsterit (MAURITZ, Analytiker). Aus der Ermittlung der optischen Eigenschaften (siehe Original oder Referat) ergibt sich, daß mit abnehmendem FeO der optische Achsenwinkel wächst, der mittlere Brechungskoeffizient aber abnimmt, wie schon PENFIELD und FORBES festgestellt haben.

	SiO ₂	FeO	MgO	TiO ₂	MnO	Summe
1.	39,76	14,07	45,73	Sp.	Sp.	99,56
2.	39,89	12,18	47,36	—	—	99,43.

(Ann. mus. nat.-hung 1913. 329—35; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 384—85. 18/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Ranfaldi, *Über den Titanit vom Val Giuf.* Titanit, wenig Apatit, sowie Adular sitzen auf zersetztem gneisartigen Gestein. Jener bildet Tafeln u. Zwillinge, zeigt neue Formen, so daß deren Gesamtzahl auf 81 steigt, und ließ bestimmen: 0,75502 : 1 : 0,85658, $\beta = 60^\circ 16' 30''$. (Mem. R. Accad. d. Lincei Cl. sc. fis., mat. e nat. [5] 9. 23 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 387—88. 18/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

T. Crook und S. J. Johnstone, *Über Strüverit aus den Federated Malay States.* Zusammen mit Zinnstein, Monazit, Topas usw. findet sich schwarzer, glänzender Strüverit in den Alluvionen des Sebantun bei Salak North im Kuala Kangsar-Distrikt, Perak. D. 5,3, Strich schwarz, mit einem Stich ins Grünliche, in dünnen Splintern durchscheinend, starker Pleochroismus (bräunlichgelb bis matt bläulichgrün), optisch-positiv, vielleicht einachs. Nach der Analyse wird der Strüverit als isomorphe Mischung von Rutil (TiO_2) und Tapiolit ($[\text{Fe}(\text{Ta-Nb})_2\text{O}_6]$) aufgefaßt mit geringen Beimengungen von Zinnstein, Kieselsäure und W.

TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO	MnO	SnO ₂	SiO ₂	H ₂ O (bei 105°)	H ₂ O (über 105°)	Summe
45,74	35,96	6,90	8,27	Sp.	2,67	0,20	0,08	0,42	100,24.

(Mineral. Mag. 16. 224—31; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 389. 18/7. Ref. BUSS.) ETZOLD.

V. Rosicky, *Tarbuttite von Broken Hill in NW-Rhodesien.* Es wurden 18 neue Formen, darunter 5 nicht ganz sichere, bestimmt. (Abh. böhm. Akad. 1913. Nr. 5. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 390—91. 18/7. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

A. Hofmann und F. Slavik, *Wolframit von Kasejovic.* Im Jakobschachte wurde im goldführenden Quarz derber, mittel- bis fast grobkörniger u. stengeliger Wolframit angetroffen mit spärlichen, eingewachsenen Kryställchen (Tafeln). D. 7,06. Zus. nach MILBAUER 75,77 WO₃, 18,78 FeO, 5,40 MnO. (Abh. böhm. Akad. 1913. Nr. 19; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 391. 18/7. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

Th. Rosenthal, *Der Navaasphalt.* Abhandlung über die Eigenschaften und Verwendungsarten der verschiedenen Asphaltarten unter besonderer Berücksichtigung des Navaasphalts, dessen Gewinnung und Verarbeitung ausführlich be-

geschrieben ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 422—24. 7/7. [15/5.] Lab. von Dr. Th. ROSENTHAL, Merseburg.)
JUNG.

H. Dewey und J. S. Flett, *Einige britische Wulstlaven und die mit ihnen vergesellschafteten Gesteine*. Die Hornblendediabase (Proterobase) von St. Minver, Nord Cornwall, werden von Dewey als *Minverite* bezeichnet. (Geol. Mag. 8. 202—9; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 424—25. 18/7. Ref. WETZEL.)
ETZOLD.

H. H. Thomas, *Die vulkanische Gesteinsreihe von Skomer (Pembrokeshire)*. In der Arbeit werden drei neue Gesteinstypen aufgestellt. 1. *Skomerite*, früher als Basalt und Andesit beschrieben, sind dichte, feinkörnige, dunkelgraue bis grünliche Gesteine. Sie bestehen zu einem Viertel aus Augitkryställchen, bis 10 mm groß, meist viel kleiner, zum Teil subidiomorph und subophitisch, vielfach verzwillingt. Einsprenglingsartige Feldspatleisten, meist chloritisiert, Albitoligoklas näher dem Albit, die weniger idiomorphen Individuen der Grundmasse näher dem Oligoklas. Titaneisen, in feinen Körnchen gleichmäßig verteilt. Durch Olivineinsprenglinge erfolgt Annäherung an die Marloesite, durch Zunahme der farbigen Einsprenglinge u. Auftreten von Fluidalstruktur an die Mugarite. — 2. *Marloesite* sind blaßgraue, etwas gefleckte Gesteine, sehr feinkrystallin, mit splittigem Bruch, nur an der Oberfläche blasig. Große, miteinander gruppenweise verwachsene Einsprenglinge von Olivin und Albitoligoklas, erstere weniger idiomorph als letztere. Der Olivin bildet Pseudomorphosen von Serpentin, dem Ferrit genannten roten Mineral oder einem grünen Mineral, entstanden durch Wiederauflösung des randlich gebildeten Eisenerzes, selten von Calcit. Die Struktur der Grundmasse hält die Mitte zwischen trachytisch und intersertal und besteht aus Feldspatmikrolithen u. subidiomorphen bis ophitischen Augiten. Außerdem enthalten die Marloesite eine braune, wahrscheinlich natronhaltige Hornblende meist in kleinen Körnern in der Grundmasse, gelegentlich mit den Feldspateinsprenglingen. 2 Analysen sind beigegeben. — 3. *Mugarite* sind dunkelgraue, rot gestreifte feinkrystalline Gesteine, schwach blasig, mit ausgesprochener Fluidalstruktur, in der Zus. von sauren, nach den Keratophyren und Natrontrachyten hin liegenden zu basischeren, nach den Olivinbasalten hinneigenden Formen wechselnd. Danach wechselt auch der Charakter des Feldspats von Oligoklas bis Labrador. Als farbige Gemengteile treten auf gut begrenzte Serpentinpseudomorphosen nach Olivin und schlecht begrenzte, stark gefärbte Augite, letztere auch als kleine Körnchen in der Grundmasse. Das Erz ist Magnet Eisen, wahrscheinlich mit Titangehalt. Olivin und Augit sind etwa in gleicher Menge vorhanden, in den basischen Gliedern reichlicher. Eine Analyse ist beigegeben. (Quart. Journ. Geol. Soc. 67. 175—212; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 425—28. 18/7. Ref. SCHWANTKE.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. M. Doherty, *Die Bestimmung von Kohlensäure in der Luft. Eine einfache und rasche Methode*. Eine Reihe von Kolben, die vorher mit CO_2 -freiem W. gefüllt waren, werden an dem Ort, wo die Luftprobe genommen werden soll, entleert. In die Kolben wird eine mit Phenolphthalein angefärbte Standardlg. von Natriumcarbonat in fortschreitenden Mengen gegossen. Von der Na_2CO_3 -Lsg. entspricht jedes cem 0,01 cem CO_2 . (Chem. News 109. 281—82. 12/6. Government Lab. Sydney, New South Wales.)
JUNG.

L. W. Winkler, *Härtebestimmung in Trink- und Nutzwasser*. Da BLACHERS

Methode (Chem.-Ztg. 37. 56; C. 1913. I. 652) dem Verf. WINKLERS (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 82; C. 1901. I. 855) überlegen ist, wünscht der Vf., seine Methode zur *Best. der Gesamthärte* natürlicher Wässer in Zukunft nicht mehr zu empfehlen, dagegen eignet sich das Verf. besonders in der jetzt verbesserten Form zur *Best. der Kalkhärte*. Das Verf. BLACHERS wurde nachgeprüft. Es ergab sich, daß man hiermit genaue Werte erhält, wenn man beim Titrieren von 100 ccm W. die verbrauchte Menge Palmitatlg., um 0,3 ccm verkleinert, in Rechnung stellt; der Versuchsfehler betrug höchstens 0,4°. Für W. von 0° Härte ist der Korrektionswert $-0,2$ ccm. Bezüglich der *Best. der Kalkhärte* nach dem Verf. des Vfs. wurden kleine Änderungen angebracht. Bei der Darst. der Kaliumoleatlg. wird statt Ölsäure Mandelöl verwendet, das mit Kaliumhydroxyd verseift wird. Zur alkal. Seignettesalzlsg. wird statt KOH das reinere NaOH verwendet. Die Darst. der erforderlichen Lsgg., sowie die Ausführung der Gesamthärtebest. und der Kalkhärtebest. wird im Original ausführlich beschrieben. Die durch Magnesia verursachte Härte ergibt sich als Differenz der Gesamthärte und der Kalkhärte. Bei Trink- und Nutzwasseranalysen dürfte der folgende Untersuchungsgang der entsprechendste sein: *Best. der Carbonathärte* nach LUNGE, der *Gesamthärte* nach BLACHER, der *Kalkhärte* nach WINKLER, der *Magnesiahärte* aus der Differenz. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 409—15. 10/5. Budapest.) JUNG.

Otto Pfeiffer, *Pikrinsäure für den Urtitel*. Für die Einstellung der SS. mittels *Pikrinsäure* (vgl. SANDER, Ztschr. f. angew. Ch. 27. 192; C. 1914. I. 1696) empfiehlt der Vf. an Stelle des Umweges über das Jodverf. die unmittelbare Messung der Urslg. mit Lauge und Dimethylamidoazobenzol. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 383. 23/6. [8/4.] Städt. Gas- und Wasserwerke Magdeburg.) JUNG.

B. Grützner, *Zur Jodbestimmung besonders in organischen Substanzen*. Das geschilderte Verf. ist in den letzten Jahren zur *Best.* von kleinsten Jodmengen in Blut und Organen im Biologischen Institut zu Frankfurt a. M. ausgearbeitet worden. Das Verf. kann aber auch zur Analyse organisch gebundenen Jods verwendet werden. Die Veraschung der organischen Substanz erfolgt mit Bariumsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd oder einer niedrig schmelzenden Salpeter- und Alkalimischung. Die entstandenen Jodide werden gelöst, die alkal. Lsg. wird dann zur Oxydation zu Jodsäure mit KMnO_4 nach Zusatz einer Spur Talkum gekocht, vorsichtig mit H_2SO_4 angesäuert, nach Abkühlung mit fester Soda alkalisch gemacht, einige Tropfen A. und etwas Talkum zugesetzt und einige Minuten gekocht. Die Lsg. wird h. filtriert und mit alkoholhaltigem W. gewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von etwas Talkum durch Kochen vom A. befreit und die Lsg. mit Phosphorschwefelsäuregemisch lackmussauer, höchstens eben kongosauer gemacht und nach Zusatz von etwas festem Ammoniumsulfat kurz gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird mit H_2SO_4 kongosauer gemacht und mit Jodkalium versetzt, hierauf wird das freigewordene Jod mit Stärke und Thiosulfat titriert. (Chem.-Ztg. 38. 769—70. 16/6.) JUNG.

N. Busvold, *Zur Stickstoffbestimmung in Norgesalpeter*. Verschiedene bekannte *Stickstoffbestimmungsmethoden* wurden nachgeprüft und verglichen. Es wurden geringe Änderungen in der Ausführung vorgeschlagen, um diese Methoden für den *Norgesalpeter* möglichst brauchbar zu gestalten. (Chem.-Ztg. 38. 799—800. 23/6. Lab. der Rjukan Salpeterwerke.) JUNG.

H. Lührig, *Die colorimetrische Bestimmung kleiner Manganmengen im Wasser*. Die von MARSHALL (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 1149; C. 1901. I. 705) angegebene

Rk. zum Nachweis von *Mangan*, die darauf beruht, daß Mangansalze in saurer Lsg. bei Ggw. von Silbernitrat durch Kochen mit Ammoniumpersulfat in Übermangansäure übergeführt werden, ist zu einer quantitativen Methode auf colorimetrischer Grundlage ausgebaut worden. Die qualitative Vorprüfung geschieht, indem man 100 cem des zu prüfenden W. mit 3 cem konz. HNO_3 (1,40) und mit so viel Silbernitratlsg. versetzt, daß die Chloride gerade ausgefällt werden. Dann wird Ammoniumpersulfat in konz. Lsg. oder in fester Form zugesetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt und nach etwa 5 Minuten abgekühlt. Sind Mangansalze vorhanden, so werden sie durch die Farbe der entstandenen Übermangansäure bemerkbar. Das quantitative Verf. wird in gleicher Weise vorbereitet, nur wird der Kolben nach beendigtem Kochen in k. W. gekühlt und sein Inhalt unverzüglich in das Colorimetergefäß übergeführt. Bei größeren Manganmengen ist das Verf. nicht zu empfehlen, die besten Resultate erhält man bei Wässern mit 0,3—0,6 mg Mn im Liter. Das Verf. ist auch anwendbar bei eisenhaltigen Wässern und ferner bei solchen mit hoher Oxydierbarkeit. (Chem.-Ztg. 38. 781—83. 18/6. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Breslau.) JUNG.

Egon Langstein und Paul H. Prausnitz, *Über den Nachweis des Platins mit Zinnchlorür*. Die von WÖHLER (Chem.-Ztg. 31. 938) angegebene Reaktion auf Platin hat sich zum Nachweis von Platin sehr bewährt, allein es hat sich gezeigt, daß dieselbe Reaktion auftritt, sobald Huminsubstanzen vorhanden sind. Auch Filtrierpapier, mit Königswasser eingedampft, gibt, in gleicher Weise mit HCl und SnCl_4 behandelt und ausgeäthert, Braunfärbung. Das Absorptionsspektrum der gefärbten Ätherextrakte der Zinnchlorüradsorption von Pt und Huminsubstanzen war im BUNSENSchen Spektroskop nicht zu unterscheiden. (Chem.-Ztg. 38. 802. 23/6.) JUNG.

M. Popp, *Fehlerquellen bei der Thomasmehlanalyse*. Es werden die bei der Analyse von Thomasmehlen auftretenden Fehlerquellen eingehend besprochen unter besonderer Berücksichtigung der Eisencitratmethode bei der Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure. (Chem.-Ztg. 38. 741—42. 11/6. Oldenburg.) JUNG.

Einar Molin, *Einfache Methode zur Berechnung des Viscositätsgrades von Mineralölmischungen*. Der Vf. gibt eine aus graphischen Aufzeichnungen abgeleitete Tabelle zur Berechnung des Viscositätsgrades von Mineralölgemischen an, die vor der Berechnung nach Formeln den Vorzug größerer Einfachheit hat. (Chem.-Ztg. 38. 857—59. 7/7. Chem. Lab. d. K. Schwed. Staatseisenbahnen Stockholm.) JUNG.

J. Marcusson, *Beiträge zur Chemie und Analyse der Asphalte*. Der Vf. entgegnet zunächst auf die Einwände LOEBELLS (Chem.-Ztg. 38. 18; C. 1914. I. 580) gegen das Verf. zur Unterscheidung von *Natur- und Erdölaspfalt*. — Die verseifbaren Bestandteile der natürlichen Asphalte sind sekundäre Umwandlungsprodd. von Erdöl-KW-stoffen, während die Asphaltite das letzte Glied in der genetischen Reihe darstellen.

(Nach Verss. von M. Picard.) Die Verff. zur Schmelzbarkeitsbest. von Asphalten werden verglichen. (Chem.-Ztg. 38. 813—15. 23/6. u. 822—23. 27/6. Kgl. Materialprüfungsamt.) JUNG.

Technische Chemie.

Bohlig und Both, *Über Wasserreinigung mittels Magnesia*. Beschreibung eines Verf. zur Befreiung des Speisewassers von Ca und CO_2 mittels Magnesiumhydroxyd. (Chem.-Ztg. 38. 859—60. 7/7. Eisenach.) JUNG.

D. Bagley, *Ein weiterer Beitrag zur Geschichte des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens.* (Vgl. OHNESORGE, Ztschr. f. angew. Ch. 26. 593; C. 1913. II. 2177.) Das von KOPPERS angewandte Verf. war nicht neu. Das neue direkte Verf. STILLS und der Firma Dr. OTTO & Co. ist von KOPPERSschen Ideen völlig unabhängig. Die Einwände von OHNESORGE gegen das STILLSche Verf. sind nicht zutreffend. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 378—83. 23/6. [19/3.] London.) JUNG.

C. L. Reimer, *Zur Überführung der Kaliendlaugen in tragfähigen Bergeversatz.* Ein ganz ähnliches Verf. wie das von H. HOF (vgl. Chem.-Ztg. 38. 512; C. 1914. I. 1901) zur Überführung der Endlaugen in eine steinharte Masse angegebene ist schon von A. FORCKE vorgeschlagen worden. Entgegen HOFs Erklärung dürfte bei beiden Verff. die B. von Magnesiumoxychlorid und die Wasseraufnahme durch den calcinierten Kieserit eine Rolle spielen. (Chem.-Ztg. 38. 853. 4/7.) JUNG.

Gilbert Rigg, *Schwerschmelzende Stoffe.* Vf. bespricht zusammenfassend die mit der Strengflüssigkeit von aus Ton bestehenden Stoffen zusammenhängenden Fragen und die Erfahrungen, die in bezug auf den Einfluß des Gefüges und der Zus. dieser Stoffe auf deren Strengflüssigkeit gemacht worden sind. Ferner wird kurz auf einige Prüfungsverff. verwiesen und versucht, zu einer Begründung zu gelangen für die empirisch gefundenen Beziehungen zwischen Gefüge, Dauerhaftigkeit und die Eignung dieser Stoffe zu dem jeweils beabsichtigten Zwecke. Die Eigenschaften, die zusammen die Brauchbarkeit und Dauerhaftigkeit feuerfester Steine bedingen, sind: Schwerschmelzbarkeit oder Strengflüssigkeit, das Korn und die Festigkeit, die Art des Brandes, die Porosität, die Widerstandskraft gegen das Durchdringen von Gasen und Schlacken und gegen die dadurch hervorgerufenen Beschädigungen, sowie gegen chemische Einw. im allgemeinen, richtige Ausmessungen und gut ausgebildete Oberflächen, um die Fugen zwischen den einzelnen Steinen so eng wie möglich zu machen, und endlich die Leitfähigkeit für Wärme. Es wird dies im einzelnen an Hand mehrerer Abbildungen erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 619—26. 30/6. [22/5.]) RÜHLE.

G. Grube und P. Nitsche, *Die technischen Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff vom Standpunkt der chemischen Kinetik.* (Vgl. GRUBE, KRÜGER, Ztschr. f. physik. Ch. 86. 65; C. 1914. I. 646.) Es wird ein neues Verf. zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflsgg. beschrieben, bei dem allein durch fraktionierte Neutralisation, bezw. Ausfällung des in den Lsgg. vorhandenen Kalkes dafür gesorgt wird, daß in der Lsg. die Konzentration der CNNH -Ionen und die des freien Cyanamids immer einander gleich bleiben und so die Dicyandiamidbildung mit maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wird. Dieses Verf. wird geprüft u. mit anderen bekannten Verff. verglichen. Die Dicyandiamidbildung in neutralen Cyanamidlsgg. bei Ggw. des wl. Zinkcyanamids als Bodenkörper ist eine heterogene Katalyse, bei der das Zinkcyanamid als Katalysator diene. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser heterogenen Katalyse ist von der Rührgeschwindigkeit praktisch unabhängig, es ist also nicht die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern ein langsam verlaufender chemischer Vorgang für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser Vorgang durch die Gleichung $\text{CNNH}' + \text{CNNH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{N}_4\text{N}_2\text{H}_2'$ dargestellt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dicyandiamidbildung bei Ggw. von Zinkcyanamid ist nicht der Katalysatormenge proportional, sondern steigt schneller als diese an. In kalkhaltigen Cyanamidlsgg. wird die Dicyandiamidbildung durch Ggw. von Chlorcalcium katalytisch beschleunigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 368—78. 23/6. [17/4.] Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Techn. Hochsch. Dresden.) JUNG.

P. Chevenard, *Spezifische Volumina der Nickelstahle*. Es wird die Abhängigkeit der *D.* der *Eisen-Nickel-Legierungen* von ihrer Zus. bei verschiedenen Temp. bestimmt. In der Nähe von 36% Ni hat man Abweichungen vom regelmäßigen Verlauf der *D*-Kurve, die um so größer sind, je mehr von der Verb. Fe₂Ni im Nickelstahl vorhanden ist. Nach der Umwandlung des Nickelstahls verschwindet diese Dichteanomalie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 53—56. [6/7.*]) MEYER.

O. Mohr, *Die Chemie der Gärungsgewerbe*. Zusammenfassende Darst. der Fortschritte in der Chemie der Rohstoffe, in der Verarbeitung der Rohstoffe, in der Kenntnis der Gärungsorganismen und des Gärungsvorganges und auf dem Gebiet der Gärungszeugnisse im Jahre 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 361—68. 23/6. [11/4.]) JUNG.

Jitendra Nath Rakshit und Sachindra Nath Sinha, *Eine Tafel der spezifischen Gewichte von Alkohol entsprechend den Angaben von Glasaräometern zur Verwendung bei den von Bedford abgeänderten Tafeln von Sikes*. Die früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 288; C. 1914. I. 2125) gegebene Tafel wird samt den Erörterungen dazu von den Vf. widerrufen und zurückgezogen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 619. 30/6.) RÜHLE.

C. Pyhälä, *Die Viscosität der technischen Naphthensäuren*. Aus Verss., welche in einer Tabelle wiedergegeben sind, geht hervor, daß die *Viscosität der technischen Naphthensäuren* ziemlich hoch ist im Vergleich zur *Viscosität der entsprechenden Erdöldestillate*. Trägt man die *Viscositätswerte* in ein Koordinatensystem ein, so verläuft die Kurve der *Naphthensäuren* in ziemlich großer Entfernung nach rechts von der der *Destillate*. Bei korrespondierenden Temp. verlaufen die beiden Kurven gleichartig, haben also potentiellen Charakter. (Petroleum 9. 1373—74. 17/6. Baku.) JUNG.

M. A. Rakusin, *Zur Frage der Ausscheidung des Paraffins aus Erdölen auf kaltem Wege*. Die festen *Paraffine* der Rohöle werden zum Teil durch Zentrifugieren zurückgehalten, offenbar jedoch nur die höheren *Paraffin*homologen von höchstem F. Die Verminderung des *Paraffingehaltes* der Rohöle läßt sich durch die Erniedrigung des *Gefrierpunktes* erkennen. Der Einfluß des *Zentrifugierens* auf *paraffinhaltige Rohöle* steigt mit Abnahme der Temp. (Petroleum 9. 1374 bis 1375. 17/6. Lab. d. Naphthagesellschaft „Masut“ St. Petersburg.) JUNG.

Walter F. Rittman, *Die theoretischen Probleme des Crackingvorganges der Öle*. Es ist bekannt, daß durch den *Crackingvorgang aus Petroleum* das wertvolle *Gasolin* und *Leuchtgas* erhalten werden können; indes, es muß noch erforscht werden, wie die *Beträge* daran aus einer gegebenen Menge *Petroleum* gesteigert werden können, und wie weit eine solche Steigerung durch eine *Vervollkommnung der Verff.* getrieben werden kann. Dies kann nur durch wissenschaftliche Betrachtungsweise dieser *Verhältnisse* erreicht werden. Von den vielen Umständen, die auf das Ergebnis des *Crackingvorganges* einwirken, betrachtet Vf. im Zusammenhang die *Einw. von Temp., Druck und Konzentration* darauf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 626—28. 30/6. [22/5.*]) RÜHLE.

Gail Mersereau, *Ersatzmittel für Automobilgasolin*. Es wird auf das *Kerosin* als ein geeignetes solches *Ersatzmittel* verwiesen, dessen Nachteile (B. von *Polymerisationsprodd.* und von *Koks* und *Ruß* daraus im *Zylinder* der Maschine) durch

Patente.

Kl. 7b. Nr. 276894 vom 16/4. 1913. [17/7. 1914].

Wolfram-Lampen-Aktien-Gesellschaft, Augsburg, Verfahren zum Ziehen und Legieren von Draht unter Anwendung einer Metallsuspension oder -lösung als Schmiermittel beim Ziehen. Das Metall des Schmiermittels wird während des Ziehens oder nach dem Ziehen durch Erhitzen mit dem Ziehmetall legiert. Zwecks Legierung von Wolframdraht werden gallertige Thoriumverb. und für die Legierung von Eisendraht wird Vanadinhydroxyd verwendet.

Kl. 8m. Nr. 276761 vom 12/12. 1912. [17/7. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren und dergl., dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen von aromatischen p-Diaminen oder deren Derivate mit Dioxyverb. der Benzolreihe, mit Ausnahme der Mischungen von p-Phenylendiamin mit Hydrochinon, in Ggw. eines geeigneten Oxydationsmittels auf das vorgebeizte oder nicht gebeizte zu färbende Material ausfärbt.

Kl. 8m. Nr. 276762 vom 23/3. 1913. [17/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276761; vgl. vorstehendes Referat.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren und dergl. Es wurde gefunden, daß sich auch Mischungen von aromatischen m-Diaminen oder deren Derivaten mit Dioxybenzol oder Dioxy-naphthalin zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn und dergl. eignen.

Kl. 12e. Nr. 276718 vom 14/12. 1912. [18/7. 1914].

Julius Ephraim, Berlin, Verfahren zur Abscheidung der leicht kondensier- oder absorbierbaren Anteile von schwer kondensier- oder absorbierbaren Anteilen heißer und komprimierter Gasgemische. Das Verf. besteht darin, daß man die Wärme- und Druckenergie des Gemisches mit Hilfe einer Arbeitsmaschine unter gleichzeitiger Abkühlung und Druckentlastung in mechanische Energie umwandelt u. diese nach der Kondensation oder Absorption der abzuscheidenden Gase benutzt, um die zurückbleibenden Restgase auf die ursprüngliche Temp. u. Dichte zurückzuführen, so daß diese Wiedererhitzung der Gase unter Vermeidung jeder besonderen Wärmeübertragungsapparatur lediglich durch innere Arbeit erfolgt.

Kl. 12h. Nr. 276841 vom 21/10. 1911. [20/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261102; C. 1913. II. 188.)

Karl Fabian Richert von Koch, Stockholm, Verfahren zur Gewinnung von Reaktionsprodukten mittels elektrischer Entladungen in Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Entladung und die erhitzten Gase (oder das erhitzte Gas) beide in einen Raum hineingelangen, in dem der Druck bedeutend niedriger als der der Atmosphäre ist.

Kl. 12i. Nr. 276719 vom 25/5. 1913. [17/7. 1914].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen, gekennzeichnet durch

eine gegebenenfalls über dem Reaktionsraum angeordnete Kammer, in der zur Behandlung des Eisens erforderliche Gemische von Gas und Luft außer Berührung mit der Eisenmasse hergestellt werden.

Kl. 12i. Nr. 276720 vom 8/11. 1913. [20/7. 1914].

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig a. E., *Verfahren zur katalytischen Oxydation von aus Kalkstickstoff gewonnenem Ammoniak mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen*, gekennzeichnet durch die Vorbehandlung des Ammoniakgases oder Ammoniakluftgasgemenges mit kautischen Alkalien oder alkal. Erden. Hierdurch werden die aus dem Kalkstickstoff herührenden Verunreinigungen (Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff u. Acetylen) unschädlich gemacht.

Kl. 12i. Nr. 276985 vom 13/9. 1913. [17/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271642; C. 1914. I. 1234.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld u. Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Persulfaten und Perschwefelsäure durch Elektrolyse von Sulfaten oder Bisulfaten oder von Schwefelsäure ohne Anwendung eines Diaphragmas*. Es wurde gefunden, daß auch die Kathoden aus Legierungen des Zinns oder Aluminiums miteinander oder mit Magnesium, Zink, Cadmium oder Silicium brauchbar sind. Ferner lassen sich solche Legierungen anwenden, die einen geringen Gehalt an Schwermetallen, wie Mangan oder Kupfer, besitzen. Diese Legierungen gestatten durch ihre größere mechanische Widerstandsfähigkeit den Bau von beliebig großen Apparaturen.

Kl. 12i. Nr. 276666 vom 24/4. 1913. [16/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265586; C. 1913. II. 1529.)

Theodor Lichtenberger und Georg Kassel, Heilbronn a. N., *Verfahren zur Herstellung von gegossenen Salzkörpern*. Damit die Salzmasse in glühendem Zustande leichtflüssig in die Preßform gelangt und eine genaue Dosierung durch gleichzeitiges Dornen der Abstichöffnungen ermöglicht wird, benutzt man statt der gewöhnlichen, bei Salzschnmelzöfen üblichen Abstiche, welche durch ein starkes Mauerwerk von dem eigentlichen Salzbad getrennt sind, eine eiserne Abstichplatte, welche in die Seitenwand des Salzbad eingesetzt und durch das Salzbad selbst beheizt wird.

Kl. 12m. Nr. 276621 vom 16/11. 1910. [16/7. 1914].

Charles Rollin und Hedworth Barium Company Limited, Newcastle-on-Tyne, Engl., *Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem, wasserfreiem, amorphem Bariumhydroxyd aus technisch reinem, krystallisiertem Bariumhydroxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß das krystallisierte Hydrat bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und einer Temp. von wenig über 100° geschmolzen und unter gleichzeitigem, allmählichem Steigern der Temp. bis höchstens etwa 220° der Einw. eines Stromes eines heißen, inerten Gases zur Beförderung der Verdampfung ausgesetzt wird, bis eine oberflächliche Erstarrung der M. eintritt, worauf die entstandene Kruste gebrochen und bei einer 220° nicht wesentlich übersteigenden Temp., zweckmäßig unter Überleitung eines trockenen, erhitzten, inerten Gases, oder gegebenenfalls in einem teilweisen Vakuum weiter entwässert wird.

Kl. 12o. Nr. 276976 vom 2/11. 1912. [17/7. 1914].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung organischer Selenpräparate*. Es wurde gefunden, daß organische Selenpräparate in der

Weise leicht zu erhalten sind, daß man Halogenverbb. des Selen auf ungesättigte Fettsäuren einwirken läßt. Insbesondere die Alkalisalze der so erhältlichen halogenierten Selenfettsäuren stellen therapeutisch wertvolle Substanzen dar. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von *Selentetrachlorid*, *Selenoxychlorid* und von *Selentetrajodid* auf *Leinölsäure*, sowie von Selentetrachlorid auf *Ölsäure*.

Kl. 12o. Nr. 277022 vom 17/9. 1912. [20/7. 1914].

Peter Bergell, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung eines Acylderivats von p-Phenetidin*, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Phenetidin in der für die Darst. von Acylderivaten üblichen Weise in α -Bromisovaleriansäure-p-phenetidid überführt. Die Verb. scheidet sich aus verd. A. in säulenförmigen Krystallen ab, F. 151°, in W. wl.

Kl. 12o. Nr. 277111 vom 28/11. 1912. [23/7. 1914].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd*. Es wird die katalytische Wrkg. des Aluminiumalkoholats durch Zusatz von halogenhaltigen Stoffen erhöht, die an sich nicht Essigester aus Acetaldehyd zu erzeugen vermögen. Als solche Katalysatoren haben sich verschiedenartige Verbb. bewährt, besonders günstig erwiesen sich Halogenide u. halogenhaltige Verbb. der Metalle, wie z. B. von Quecksilber, Kupfer, Zinn, Aluminium, Silicium. Diese Zusätze werden zweckmäßig mit dem Aluminiumalkoholat im Vakuum verschmolzen, sie können diesem aber auch auf andere Weise einverleibt werden. Es hat sich ferner als sehr zweckmäßig herausgestellt, das Alkoholat fein gepulvert anzuwenden und das Reaktionsgemisch lebhaft zu durchrühren.

Kl. 12q. Nr. 276809 vom 20/12. 1911. [17/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245533; frühere Zus.-Patt. 246383 u. 258888; C. 1913. I. 1642.)

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylestern der Acetylsalicylsäure*, darin bestehend, daß man Salicylsäurepolyhalogenalkylester mit acetylierenden Mitteln behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylsalicylsäuretrichlortertärbutylester* aus *Salicylsäuretrichlortertärbutylester*, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, von *Acetylsalicylsäuretrichlorisopropylester* (weiße Krystalle, F. 65°, l. in organischen Lösungsmitteln, swl. in W.), aus *Salicylsäuretrichlorisopropylester*, sowie von *Acetylsalicylsäuretribromtertärbutylester*, F. 84°, aus *Salicylsäuretribromtertärbutylester*.

Kl. 12q. Nr. 276810 vom 22/3. 1912. [17/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245533; s. vorsteh. Referat)

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylestern der Acidysalicylsäuren*. Es werden die Salicylsäurepolyhalogenalkylester anstatt mit Essigsäure mit anderen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren verestert. Aus *Salicylsäureacetonchloroformester* erhält man *Propionylsalicylsäureacetonchloroformester*, F. 51—52°, und *Valerylsalicylsäureacetonchloroformester*, ein dickes Öl.

Kl. 17g. Nr. 276657 vom 23/12. 1910. [17/7. 1914].

Julius Edgar Lilienfeld, Leipzig, *Verfahren zur Verflüssigung von industriell geliefertem Wasserstoff durch Expansion*. Es wird die Expansion in zwei oder mehr Stufen vorgenommen, und Druck- und Temperaturverhältnisse der einen Stufe werden so geregelt, daß in ihr die verunreinigende Luft flüssig wird, sich in

diesem Zustande bei einer zwischen ihrer Verflüssigungs- und Gefrier-temp. liegenden Temp. abscheidet und mittels passender Vorrichtungen entfernt werden kann.

Kl. 22e. Nr. 276956 vom 10/10. 1913. [17/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276357; C. 1914. II. 447.)

M. Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man an Stelle des Naphthalindicarbonsäureimids hier in der Imidgruppe substituierte Naphthalindicarbonsäureimide mit Ätzalkali behandelt. Statt von in der Imidgruppe substituierten Naphthalindicarbonsäureimiden auszugehen, kann man letztere selbst verwenden und erst nach der Ätzalkalibehandlung den Farbstoff selbst mit N-substituierenden Mitteln, eventuell auf der Faser, behandeln. Der Farbstoff aus *N-Methylnaphthalimid* (erhältlich z. B. durch Erhitzen des 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrids mit Methylamin oder durch Methylieren von Naphthalsäureimid) färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe violett an, beim Verhängen geht die Farbe in ein reines, chlor- und lichtechtes Rot über.

Kl. 23b. Nr. 276994 vom 3/5. 1913. [17/7. 1914].

Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Abscheidung der festen Paraffine aus paraffinhaltigen Ölen o. dgl.* Es wurde gefunden, daß eine Lsg. von fl. schwefiger S. in KW-stoffen der aromatischen, bezw. cyclischen Reihe das *Paraffin* aus einem Gemisch, in welchem es neben fl. Paraffinkohlenwasserstoffen und anderen KW-stoffen enthalten ist, zur Abscheidung bringt.

Kl. 31c. Nr. 276980 vom 16/6. 1912. [17/7. 1914].

The Carborundum Company, Niagara Falls, Niagara, New York, *Verfahren zum Gießen von Gegenständen aus Silicium und seinen Legierungen.* Der Schmelze wird ein Element, z. B. Calcium, Magnesium oder Vanadin, hinzugesetzt, welches gegenüber den Verunreinigungen eine Bindungswärme besitzt, die größer ist als diejenige des Siliciums, um die in dem geschmolzenen Silicium enthaltenen Verunreinigungen (Siliciumoxyd, Sauerstoff und Stickstoff) auszuscheiden.

Kl. 39b. Nr. 276960 vom 16/4. 1913. [17/7. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten*, darin bestehend, daß man die durch Behandeln synthetischer kautschukartiger Substanzen, die in Bzl. ganz oder zum Teil unl. oder wl. sind, mit organischen SS. oder sauren Derivaten derselben mit Ausnahme der Kerncarbonsäuren oder deren Derivaten erhältlichen kautschukartigen Substanzen den zur Vulkanisierung von natürlichem Kautschuk verwendbaren Verf. unterwirft.

Kl. 89c. Nr. 276707 vom 24/7. 1912. [18/7. 1914].

Wladimir Gnerrero, Madrid, *Verfahren zur Reinigung von Zuckersaft unter Gewinnung von als Dünger verwendbaren Nebenprodukten* durch Scheidung mittels neutral reagierenden Bicalciumphosphats, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses neutrale Bicalciumphosphat auf den Saft in der Kälte in Ggw. einer so großen Kalkmenge einwirken läßt, daß der Saft auch beim Kochen nicht sauer wird.

Bibliographie.

- Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. 4. edition, rewritten, edited by **W. A. Davis** and **S. Sadtler**. Volume 8: Enzymes, Proteins and Albuminoid Substances, Milk and Milk-products, Hämoglobin and Blood, Proteids, Fibroids, by **E. F. ARMSTRONG** and others. London 1914. roy 8. X and 696 pg. with figures. cloth. Mark 21,50.
The complete work, 8 volumes, 1909—1914. with numerous fig. cloth. Mark 172.
- Benson, H. K.**, Industrial Chemistry for Engineering Students. London 1914. 8. XIV and 431 pg. with figures. cloth. Mark 8.
- Berndt, G. W.**, Physikalisches Praktikum. 2., vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik. Jena 1914. 8. m. 75 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.
- Bjerrum, N.**, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. IV u. 128 SS. m. 11 Figuren. Mark 4,50.
- Block, W.**, Das Radium u. seine Bedeutung für Wissenschaft u. Leben. Leipzig 1914. 8. m. 32 Figuren. Mark 1.
- Brown, H.**, Rubber; its Sources, Cultivation and Preparation. London 1914. 8. 260 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.
- Die **Chemische Analyse**. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen u. physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von **B. M. Margosches**. Band 17 u. 18: **Wölbling, H.**, Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons u. Zinns. Stuttgart 1914. gr. 8. 377 SS. mit 39 Figuren. Mark 13.
Band 1—16. 1917—1913. mit Fig. Mark 82,40.
- Clowes, F.**, and **Coleman, J. B.**, Quantitative Analysis. 10. edition. London 1914. 8. 612 pg. cloth. Mark 10,80.
- Don, J.**, and **Chisholm, J.**, Modern Methods of Water Purification. 2. edition, enlarged. New York 1913. 8. XVIII and 398 pg. with diagrams. cloth. Mark 21.
- Dreverhoff, P.**, Brauereiwesen. Teil 2: Brauerei. Berlin 1914. 12. 136 SS. m. 35 Figuren. Leinenband. Mark 0,90.
- Enzyklopädie der Technischen Chemie**. Herausgegeben von **F. Ullmann**. (Etwa 10 Bände.) Bd. I: Abanon—Äthylanilin. (5 Lieferungen.) Wien 1914. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 1: S. 1—160. Jede Lieferung Mark 5,50.
Preis jeden Bandes, in Halbfranz gebunden, Mark 32.
- Fester, G.**, Chemische Technologie des Vanadins. Stuttgart 1914. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. IV u. 79 SS. m. 3 Figuren. Mark 3.
- Foulk, C.**, Introductory Notes on quantitative Chemical Analysis. 3. edition. New York 1913. 8. XI and 250 pg. with figures. cloth. Mark 10.
— General Principles and Manipulation of quantitative Chemical Analysis. New York 1913. 8. XI and 166 pg. with figures. cloth. Mark 7,80.
- Franke, E.**, Kakao, Tee und Gewürze. Wien 1914. 8. VIII and 305 SS. mit 25 Figuren. Mark 4.
- Ganswindt, A.**, Das Färben der Seide, Wollseide, Halbseide, Kunstseide. Wien 1914. 8. Mark 4.
- Gattermann, L.**, Die Praxis des organischen Chemikers. 2. Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. m. 95 Figuren. Leinenband. Mark 8,50.

- Handbuch der Mineralchemie.** Bearbeitet von G. D'ACHIARDI, M. BAUER, A. LAGROIX, J. H. L. VOGT u. a., herausgegeben von C. Doelter. (4 Bände.) Bd. II. Abteilung 5. Dresden 1914. gr. 8. 16 SS. und SS. 641—848 m. 2 Tafeln und 2 Figuren. Mark 9,10.
- Henderson, L. J.,** Die Umwelt des Lebens. Physikalisch-chemische Untersuchung über die Eignung des Anorganischen für die Bedürfnisse des Organischen. Aus dem Englischen übersetzt von R. Bernstein. Wiesbaden 1914. gr. 8. XVIII u. 470 SS. m. 1 Tafel. Mark 5.
- Hoffmann, M. K.,** Lexikon der anorganischen Verbindungen unter Berücksichtigung von Additionsverbindungen mit organischen Komponenten. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft, herausgegeben i. A. des Vereins Deutscher Chemiker. Bd. II, Lieferung 17—19 (Schlußlieferung vom Band II), Abteilung Platin bis Xenon, Bibliographien. Leipzig 1914. gr. 8. Mark 12.
Band II (jetzt vollständig), 1292 SS. (umfassend die Elemente Aluminium bis Xenon, Bibliographien). Mark 76. (Geb. Mark 79.)
- Holborn, L.,** und Scheel, K., Vier- und fünfstellige Logarithmentafeln, nebst einigen physikalischen Konstanten. 2. Auflage. Braunschweig 1914. gr. 8. 24 SS. kart. Mark 0,80.
- Iddings, J. P.,** Igneous Rocks: Composition, Texture. Classification, Description and Occurrence. Volume II. New York 1913. 8. XI and 685 pg. with maps and figures. cloth.
The complete work, 2 volumes, 1909—1913. 475 and 696 pg. with maps and fig. cloth. Mark 52.
- Koninck, L. L. de,** Traité de Chimie Analytique Minérale qualitative et quantitative. 3. édition. (4 volumes.) Vols. I—III: Généralités. Analyse proprement dite: Métaux (2 parties). Paris 1913. gr. in-8. av. 1 planche coloriée et 306 figures. cart. Mark 26.
- Kosmann, H. B.,** Die Verbreitung der nutzbaren Kalksteine im nördlichen Deutschland. Berlin 1913. 8. 363 SS. mit 1 Bildnis und 2 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Krause, H.,** Das Aluminium. Seine Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung in der Industrie. Wien 1914. 8. m. 60 Figuren. Mark 5.
- Krönig, R.,** Die Trennung der Bodenteile nach dem spezifischen Gewicht und die Beziehungen zwischen Pflanzen und Boden. Münster 1914. gr. 8. 83 SS. Mark 2.
- Le Chatelier, H.,** La Silice et les Silicates. Paris 1914. gr. in-8. 474 pg. av. 60 figures. Mark 12,50.
- Mellor, J. W.,** Introduction to modern Inorganic Chemistry. London 1914. 8. 700 pg. cloth. Mark 4,80.
- Meyer, E. v.,** Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Zugleich eine Einführung in das Studium der Chemie. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. Mark 13.
- North, H. B.,** Laboratory Experiments in General Chemistry. New York 1913. 8. V and 205 pg. with 36 figures. cloth. Mark 5.
- Oppenheimer, C.,** Grundriß der Anorganischen Chemie. 8. Auflage. Leipzig 1914. 8. VIII u. 246 SS. Leinenband. Mark 3,50.
- Ostwald, W.,** Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für Jedermann. 3. Auflage. Braunschweig 1914. gr. 8. XII u. 450 SS. m. 74 Figuren. Leinenband. Mark 5,50.
- Palágyi, M.,** Die Relativitätstheorie in der modernen Physik. Berlin 1914. VIII. 77 SS. Mark 1,50.

- Phillips, F. C., Chemical German. Introduction to the Study of German Chemical Literature. London 1914. 8. cloth. Mark 8,80.
- Prescott, S. C., and Winslow, C. E. A., Elements of Water Bacteriology, with special reference to sanitary Water Analysis. 3. edition, rewritten. New York 1913. 8. XIV and 318 pg. with illustrations. cloth. Mark 8.
- Remsen, J., Einleitung in das Studium der Chemie. Deutsche Ausgabe von K. Seubert. 5. Auflage. Tübingen 1914. 8. XVIII u. 482 SS. m. Tafeln u. 50 Figuren. Mark 6.
- Rolla, L., I Quanti di Energia e il principio de Nernst. Torino 1914. 8. Mark 4.
- Sheppard, S. E., Photo-Chemistry. London 1914. 8. 474 pg. cloth. Mark 12,80.
- Simmersbach, O., Grundlagen der Koks-Chemie. 2., umgearbeitete Auflage. Berlin 1914. gr. 8. VIII u. 314 SS. m. 8 Tafeln u. 46 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Strell, M., Die Abwasserfrage in ihrer geschichtlichen Entwicklung von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Leipzig 1914. 8. VI u. 232 SS. Mark 6.
- Stutzer O., Die wichtigsten Lagerstätten der „Nicht-Erze“. Teil II: Kohle (allgemeine Kohlengologie). Berlin 1914. gr. 8. XVI. u. 345 SS. mit 20 Tafeln und 113 Figuren.
Teil I (Graphit, Diamant, Schwefel, Phosphor). 1911. 489 SS. mit 108 Fig. Mark 16.
- Tammann, G., Lehrbuch der Metallographie. Chemie u. Physik der Metalle und ihrer Legierungen. Leipzig 1914. gr. 8. XVIII. u. 390 SS. m. 205 Figuren. Mark 19.
- Thomson, J. H., and Redwood, B., Handbook of Petroleum. 3. edition, enlarged. London 1913. 8. 360 pg. with figures. cloth. Mark 4,30.
- Turner, D., Radium, its Physics and Therapeutics. 2. edition, enlarged. London 1913. gr. 8. cloth. Mark 5,20.
- Walker, J., Einführung in die Physikalische Chemie. 2., vermehrte Auflage, nach der 7. Auflage des Originals übersetzt von H. v. Steinwehr. Braunschweig 1914. gr. 8. X u. 503 SS. m. 62 Figuren. Mark 9.
- Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. 7. edition. New York 1913. 8. XII and 421 pg. cloth. Mark 8.
- Weber, C. H., Die elektrischen Metallfadenglühlampen, insbesondere aus Osmium, Tantal, Zirkon und Wolfram; ihre Herstellung, Berechnung und Prüfung. Leipzig 1914. 8. VII u. 452 SS. mit 216 Figuren. Leinenband. Mark 16.
- Weinberg, A. v., Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Braunschweig 1914. 8. VIII u. 107 SS. mit 25 Figuren. Mark 3.
- Westcott, H. P., Handbook of Natural Gas. Erie, Pa. 1913. 8. XVI and 529 pg. with 1 map, plates and figures. cloth. Mark 17,50.
- White, A. H., Technical Gas and Fuel Analysis. New York 1913. 8. X and 276 pg. with figures. cloth. Mark 10.
- Wiechmann, F. G., Sugar Analysis. 3. edition. London 1914. 8. cloth. Mark 12,80.
- Wiesner, J. v., Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches. 3., umgearbeitete und erweiterte Auflage. (2 Bände.) Bd. I. Leipzig 1914. gr. 8. X u. 759 SS. m. 98 Figuren. Mark 25.
- Wölfer, Der Kreislauf des Stickstoffes. Neudruck. Hannover 1914. 1 kolorierte Tafel in-fol. Mark 8.
- Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Namen- u. Sachregister zu Band 51—75, von F. W. Küster. (In etwa 10 Lieferungen.) Leipzig 1914. gr. 8. — Liefg. 1: S. 1—160. Jede Lieferung 6 Mark.