

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 13.

30. September.

## Apparate.

**A. Raaff**, *Eine praktische Bakterienharpune*. Für die Abimpfung sehr kleiner Plattenkolonien unter fortwährender mkr. Beobachtung hat der Vf. eine Modifikation der UNNA-ZEISS'schen Bakterienharpune herstellen lassen; der App. besteht aus 2 Teilen: der eigentlichen Impfnadel (aus Stahl) u. dem Nadelführer. Im Original befindliche Photogramme demonstrieren die Wrkg. der Harpune. (*Folia microbiologica*. Holl. Beiträge z. gesamt. Mikrobiologie 3. 2 Seit. Juni. *Bakter. Lab. Molkerieiges. „Planicus“*. Amsterdam. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

**P. Bräuer**, *Über einen zur Messung oder Vergleichung kleiner Flüssigkeitswiderstände geeigneten Induktionsapparat*. Der von G. BARTELS, Göttingen, zu beziehende Induktionsapp. dient zum Betriebe eines Telephous von geringem Widerstande, dessen sehr lauter Ton gegen Widerstandsänderungen im Stromkreise empfindlich ist. Man schaltet Lsgg. von Elektrolyten gleicher äquivalenter Konzentration mittels eines Stromschlüssels nacheinander in den Stromkreis ein oder ändert die Entfernung der Elektroden in einem Elektrolyten. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 27. 234. Juli. Hannover.) FRANZ.

**Hans Freund**, *Halbmondstopfen für Schüttelgeräte*. Der Halbmondstopfen, dessen Grifffläche, um die Befestigung des Stopfens zu erleichtern, Halbmondform besitzt, ist durch die Glasinstrumentenfabrik HODES & GOEBEL, Ilmenau (Thür.), zu beziehen. (*Pharm. Zentralhalle* 55. 711—12. 30/7.) SCHÖNFELD.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**N. Kurnakow**, *Verbindung und chemisches Individuum*. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 88. 109—27. — C. 1914. I. 1623.) GROSCHUFF.

**Georges Baume**, *Über den Mechanismus der chemischen Reaktion*. (*Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] 38. 5—30. 15/7. — C. 1914. I. 2087.) BYK.

**Robert Kremann**, *Stöchiometrie*. Bericht über den Stand im 1. Halbjahr 1914. (Vgl. C. 1914. I. 835.) (*Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie* 10. 75 bis 93. 1/8.) PFLÜCKE.

**G. v. Georgievics und A. Dietl**, *Studien über Adsorption in Lösung*. VII. *Zur Kenntnis der Kinetik der Sorption*. (*Monatshefte f. Chemie* 35. 643—75. Juni. [5/3.] — C. 1914. II. 601.) SCHÖNFELD.

**Augusto Righi**, *Über die Theorie der ionomagnetischen Drehungen*. (Vgl. S. 2.) Ein bewegtes Ion stößt mit den ruhenden Ionen des einen oder des anderen Vor-  
XVIII. 2.

zeichens verschieden oft zusammen, wie sich in den früheren Verss. zeigte. Diese Tatsache wird zur Grundlage der Theorie gemacht und der Mechanismus der Rotation um die Achse des magnetischen Feldes in einzelnen Spezialfällen ausführlich behandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 897—906. 21/6. [April.] Bologna.) BYK.

A. Schidlof, *Thermodynamische Betrachtungen über die photochemischen Gleichgewichte.* (Ergänzende Mitteilung.) (Vgl. S. 380.) Vf. setzt voraus, daß das thermochemische Gleichgewicht des Systems von der Temp. u. vom Druck unabhängig sei; es wird ferner angenommen, daß es sich um ein gasförmiges System handelt, dessen photochemische Empfindlichkeit zwischen zwei bestimmten Schwingungszahlen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  eingeschlossen ist. Dann kann er beweisen, daß in das Gesetz des chemischen Gleichgewichts Schwingungszahl und absol. Temp.  $T$  nur in der Form  $\frac{\nu}{T}$  eingehen. Er zeigt, daß dieser allgemeine Satz in der Tat auch für die speziellen Voraussetzungen der früheren Arbeit zutrifft. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 38. 31—35. 15/7.) BYK.

B. Landau, *Optisches Drehungsvermögen.* Bericht über die Veröffentlichungen vom 1. Januar 1912 bis 1. Juli 1913. (Vgl. C. 1912. II. 12.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 61—74. 1/8.) PFLÜCKE.

W. Volkmann, *Zur Umkehrung der Natriumlinie.* Für das gute Gelingen des Verss. ist es wichtig, daß nach dem Einschalten des Prismas, das oft nicht ganz ebene Flächen hat, das Bild auf dem Schirm scharf eingestellt wird. Spalt und abbildende Linse werden zweckmäßig zu einem Spaltrohr vereinigt. Eine Versuchsanordnung ist von LEPPIN & MASCHKE, Berlin, Engelufer 17, zu beziehen. Will man die helle und dunkle Na-Linie gleichzeitig zeigen, so muß man metallisches Na in der Flamme verbrennen und die weiße Lichtquelle zur Hälfte abblenden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 27. 230—31. Juli. Berlin - Steglitz.) FRANZ.

C. Hauschulz, *Zur Bestimmung des Volumverhältnisses zwischen Knallgas und Wasserdampf.* Um das Heizen des Explosionsraumes mit Amylalkoholdampf zu vermeiden, umgibt man ihn mit einer Salzlg. oder einem durchsichtigen Öl, die mit einem Bierwärmer der A. E. G. erhitzt werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 27. 236—37. Juli. Potsdam. Realgymnasium.) FRANZ.

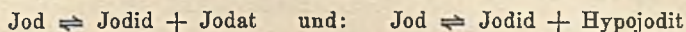
P. Henkler, *Einfacher Versuch zur Abhängigkeit des Siedens vom Luftdruck.* Man zieht h. W. in eine Glasspritze, drückt die vorhandene Luft nach außen, verschließt die Öffnung mit dem Daumen, dreht die Spritze um und zieht den Stempel nach oben, worauf das W. sofort sd. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 27. 240—41. Juli. Rudolstadt.) FRANZ.

P. Bräuer, *Zur Demonstration des Solvayprozesses.* Als Einsatz des Absorptionszylinders können Kugelhauben mit engen Löchern, die zentral, mit der Höhlung nach unten, an einen Glasstab angeschmolzen sind, verwendet werden; zu beziehen von REINHARDT, Hannover, Angerstraße. — *Elektrolyteisen für Titrierzwecke.* Für die Einstellung der  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. verwende man Elektrolyteisen der LANGBEIN-PFANNHÄUSERschen Werke; es muß bei seiner Reinheit in Ggw. eines Stückchens Pt unter Erwärmen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 27. 242. Juli. Hannover.) FRANZ.

## Anorganische Chemie.

H. Giran, *Über das Bromhydrat*. Nach LÖWIG u. ROOZEBOOM entspricht das Bromhydrat der Formel  $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , während für das Chlorhydrat ein niedrigerer Wassergehalt gefunden worden ist. Thermische Beobachtungen führten den Vf. zur Formel  $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , welche durch die chemische Analyse des über Kaolin zentrierten Hydrats bestätigt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 246—48. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

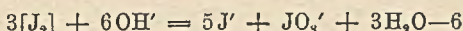
Anton Skrabal und Friedrich Buchta, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite*. VII. Die Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen. (Forts. von Monatshefte f. Chemie 33. 99; C. 1912. I. 1686.) Gegenstand der vorliegenden Unters. war die Feststellung der Reaktionswärmen der Rkk.:



auf calorimetrischem Wege. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Rkk.:

- I.  $\text{JO}_3' + 5\text{J}' + 6\text{H}' = 3[\text{J}_2] + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Q}_1$  ( $\text{Q}_1 = 829$  Cal. bei  $17^\circ$ );
- II.  $\text{JO}_3' + 8\text{J}' + 6\text{H}' = 3\text{J}_3' + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Q}_2$  ( $\text{Q}_2 = 804$  Cal.);
- III.  $3\text{J}_3' + 6\text{OH}' = 8\text{J}' + \text{JO}_3' + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Q}_3$  ( $\text{Q}_3 = 25$  Cal.);
- IV.  $\text{J}_3' + \text{OH}' = 2\text{J}' + \text{JOH} + \text{Q}_4$  ( $\text{Q}_4 = -43$  Cal.).

Aus diesen 3 Q-Werten, der von BERTHELOT gemessenen Wärme:



(bei  $15^\circ$ ) und bekannten Gleichgewichtsdaten wurden die von der Temp. merklich abhängigen Lösungswärmen des Jods in W. ( $L_w$ ) und in KJ ( $L_{KJ}$ ) hergeleitet:

	$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$
$L_w$ . . .	42	45,5	48,5	52,0	55,0	58,5
$L_{KJ}$ . . .	4,5	8,0	11,0	14,5	17,5	21,0

Bei der Ermittlung von  $\text{Q}_3$  u.  $\text{Q}_4$  mußte dem Umstand Rechnung getragen werden, daß bei der Einw. von J auf Alkali die Rkk. III. u. IV. nebeneinander verlaufen. Die zur Messung von  $\text{Q}_3$  u.  $\text{Q}_4$  geeigneten Versuchsbedingungen wurden aus den kinetischen Daten rechnerisch entwickelt (Einzelheiten im Original). Bei der Auswertung von  $\text{Q}_4$  mußte der nach III. reagierende Bruchteil des J in Rechnung gezogen werden. (Monatshefte f. Chemie 35. 697—730. Juni. [8/1.] Lab. f. analyt. Chemie. K. K. Techn. Hochschule. Wien.) SCHÖNFELD.

John S. Anderson, *Die Struktur des Gels der Kieselsäure*. (Vgl. ZSIGMONDY, Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 356; 75. 189; C. 1911. I. 356; 1912. II. 320.) Nach ZSIGMONDY sind die bei der Entwässerung und Hydratisierung des Kieselsäuregels beobachteten Erscheinungen durch das Vorhandensein sehr feiner Kanäle im Gel zu erklären. Das in den Kanälen enthaltene W. hat nach den Capillaritätsgesetzen einen von der Größe des Kanals und der Benetzung abhängigen Dampfdruck. Zur Prüfung dieser Theorie wurde die Aufnahme und Abgabe von A. und Bzl. durch entwässertes Kieselsäuregel quantitativ verfolgt. Der benutzte, ganz aus Glas gefertigte App., der das Arbeiten im luftfreien Raum unter bestimmtem Dampfdruck erlaubte, ist bereits früher beschrieben worden. Zur Herst. bestimmter Dampfdrucke von A. und Bzl. dienen Gemische dieser Stoffe mit Glycerin, bezw.

Paraffinöl. Zu beachten ist, daß bei den Bzl.-Versuchen die Hähne nicht mit Fett, sondern mit einer Auflösung von Gummi arabicum in siedendem Glycerin geschmiert werden müssen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Kieselsäuregel bei den Verss. mit A. und Bzl. ganz ähnlich verhält wie gegenüber dem W. Aus allen drei Versuchsreihen konnten die Durchmesser der kleinsten und größten Capillaren im Gel übereinstimmend berechnet werden, nämlich im Mittel zu 2,63 und 5,55  $\mu$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 191—228. 10/7. [3/3.] Göttingen. Lab. f. anorg. Chem.) SACKUR.

Charles A. Kraus, *Die Zähigkeit der wässerigen Lösungen von Kaliumhalogenverbindungen. (Historische Berichtigung.)* Die Arbeit von HERZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 338; C. 1914. I. 1872) veranlaßt den Vf. zu dem Hinweis, daß nicht ARRHENIUS, sondern SPRUNG (Ann. der Physik [2] 159. 1) zuerst beobachtete, daß die Zähigkeit von Kaliumhalogenidlsgg. geringer als die des W. ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 171—72. 6/8. [14/5.] Boston. Research Lab. of phys. Chem. Massachusetts Inst. of Techn.) GROSCHUFF.

N. Kurnakow und A. Nikitinski, *Elektrische Leitfähigkeit und Fließdruck der Kalium-Rubidium-Legierungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 151—60. — C. 1914. I. 2140.) GROSCHUFF.

C. Gaudefroy, *Über die Entwässerung des Gipses.* Die Entwässerung von Gips verläuft in 2 Stufen: I. B. von Hemihydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , II. B. von lösl. Anhydrit; letzteres ist vom Anhydrit verschieden. Die Umwandlung des Hemihydrats in I. Anhydrit ist umkehrbar. Wird letzterer bei ca. 110° einer sehr feuchten Atmosphäre (durch Kochen aus W.) ausgesetzt, so nimmt er 0,5 Mol. W. auf. Daraus folgt: das in Ggw. von Anhydrit instabile Hemihydrat ist in Ggw. von I. Anhydrit stabil. Die Bestst. der DD. (in Staubform) ergaben folgende Werte: Gips 2,32;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Hemihydrat, metastabil) 2,63;  $\text{CaSO}_4$ : I. Anhydrit 2,45; Anhydrit 2,96. Bei der Dehydratation von Gips bilden sich Rosetten oder Nadeln. Beide Formen entsprechen wohl dem Hemihydrat; I. Anhydrit kann demnach nur intermediär aus dem Hemihydrat gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 2006—8. 29/6.) SCHÖNFELD.

G. A. Barbieri, *Untersuchungen über Calciumpolysulfide.* Zur Fixierung der labilen Polysulfide des Ca wurden wie früher bei labilen Hydraten (BARBIERI und CALZOLARI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 584; C. 1911. I. 649) Anlagerungsverbb. mit Hexamethylentetrammin gebraucht.  $\text{CaS}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . 50 ccm  $\text{NH}_3$  werden bei 20° mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt; man fügt einen großen Überschuß S-Blumen hinzu und erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 40—50°. Zu der abgekühlten Fl. fügt man 10 ccm einer 50%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. und 40 ccm einer in der Kälte gesättigten w. Lsg. von  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Das Additionsprod. krystallisiert in orangegelben Prismen, wl. in A., weit löslicher in W. unter teilweiser Zers.  $\text{CaS}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Man verfährt wie im vorigen Falle, setzt aber nur 2,5 g S-Blumen hinzu. In W. ohne Zers. lösl. Die beiden Verbb. können auch durch Einw. von Hexamethylentetramminlsgg. auf Lsgg. von Calciumpolysulfiden erhalten werden. Vf. schließt aus seinen Verss., daß in den Lsgg., die man durch Kochen von S in Kalkmilch erhält,  $\text{CaS}_4$  enthalten ist, dagegen  $\text{CaS}_5$  in einer solchen, die man durch Absättigung einer Ca-Sulhydratlsg. mit S bekommt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 8—12. 5/7. Ferrara. Univ.-Institut f. allgem. Chemie.) BYK.

R. J. Meyer, *Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System.* Vf. bespricht die Unregelmäßigkeiten des periodischen Systems und die

Stellung und Eigenschaften der seltenen Erden. Während Ce gut in der vierten Gruppe Platz findet, bereiten die übrigen Ceriterden und die Yttererden Schwierigkeiten. Vf. stellt sie in die dritte Gruppe, trotzdem Ce dabei aus der Atomgewichtsreihenfolge herausfällt, und gliedert sie in drei Untergruppen (La bis Eu, Gd bis Er, Tu bis Lu), jede zu 5 Elementen, wobei zwischen Tu und Yb zwei noch unbekannte Elemente einzuschieben sind. Die Gruppe der seltenen Erden bildet nach Vf. ein kleines periodisches System für sich, in dem alle Beziehungen des Hauptsystems im Kleinen nachgebildet sind. (Die Naturwissenschaften 2. 781 bis 787. 7/8. Berlin.) GROSCHUFF.

G. Chaudron, *Umkehrbare Reaktionen des Wassers auf Eisen und Eisenoxydul*. Vf. hat die Unterss. von PREUNER (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 385; C. 1904. I. 1120) wieder aufgenommen, um die Natur der Phasen in den verschiedenen, zwischen Fe, W., H und den Eisenoxyden möglichen Gleichgewichten sicher festzustellen. Es ergab sich, daß zwischen 300 und 1000° zwei Reihen von Gleichgewichten existieren, welche die beiden festen Phasen:  $\text{Fe} + \text{FeO}$  u.  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  zulassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 237—39. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

Carl Benedicks Ragnar Arpi, *Über die angebliche Allotropie des Zinks*. Vñ. untersuchten von neuem die *Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Zink*. Für Diskussionszwecke stellten sie die erhaltenen Widerstandstemperaturkurven, welche ein wenig gekrümmt sind, in Kurven mit den Ordinaten ( $W - kt$ ) und  $t$  dar ( $W$  Widerstand,  $k$  eine Konstante,  $t$  Temp.). Bei 350, 270 und 170° wurden zwar Knickpunkte aufgefunden; diese gehören jedoch nicht dem Zink selbst an (reines Zn „Kahlbaum“ zeigt keine Knickpunkte), sondern sind die Folge einer Verunreinigung mit Cd; die Punkte 350 und 170° sind als Grenzpunkte des homogenen zinkreichen Mischkrystallfeldes, 270° als eutektische Temperatur aufzufassen. Der elektrische Widerstand des Zinks (Mikroohm per ccm) wird zwischen 15 und 300° durch die Gleichung  $W = 5,45 (1 + 0,0039 t + 0,0000017 t^2)$  dargestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 237—54. 6/8. [11/6.] Stockholm. Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

F. Taboury, *Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Zink-Legierungen*. (Vgl. VIGOUROUX, DUCCELLIEZ u. BOURBON, Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 480; C. 1912. II. 96, und v. VEGESACK, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 34; C. 1907. I. 620.) In den Galvanisierungsgefäßen, in denen das Zn monatelang auf eine etwas über seinem F. liegende Temp. gehalten wird, scheiden sich Krystalle ab, die in ihrer Zus. den von v. VEGESACK beschriebenen Mischkrystallen mit 7,3% Fe gleichen. Diese Krystalle sind in einer M. von Zn eingebettet. VEGESACK gibt dagegen an, daß die Mischkrystalle mit 7,3% Fe bei 422° auf das Zn unter B. anderer Mischkrystalle mit 0,7% Fe reagieren. Dieser Unterschied in den Befunden dürfte darauf zurückzuführen sein, daß, wie v. VEGESACK angibt, die Umwandlung der Krystalle mit 7,3% Fe in solche mit 0,7% Fe sehr langsam erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 241—43. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

R. de Forcrand, *Über die Darstellung der Hydrate des Mangansulfats*. Die Unters. der  $\text{MnSO}_4$ -Hydrate erfolgte durch Krystallisation aus der gesättigten oder übersättigten Lsg., bezw. durch Verwitterung (über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Bei 0° wurde das Heptahydrat erhalten; ein Hexahydrat konnte nicht erhalten werden. Die Dehydratation des Tetrahydrats (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Kälte) erfolgt sehr mühsam; im Vakuum wurde ein Prod. mit  $2\text{H}_2\text{O}$  erhalten (nach 2 Wochen); nach 3 Wochen erhielt Vf. das Monohydrat. Das letzte Mol. W. wird unter diesen Bedingungen

nicht abgegeben. Durch längeres Erhitzen auf  $75^\circ$  wurde  $\text{MnSO}_4 \cdot 0,51 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Durch Erhitzen von  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  auf  $98^\circ$  im Luftstrome wurde das Dihydrat erhalten, welches sich bei längerem Erhitzen bis zum Monohydrat zu dehydrieren scheint; bei  $280\text{--}300^\circ$  erhält man das wasserfreie Salz. Ein Trihydrat konnte bei all den Verss. nicht erhalten werden; es existieren aber zumindest 2 Anhydrosalze, 2 Mono- u. 2 Dihydrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1760—63. 15/6. [8/6.])

SCHÖNFELD.

G. Scagliarini und A. Marangoni, *Isomorphismus zwischen Perchloraten und Permanganaten*. Vf. erwartet, daß, wenn man die Moleküle zweier Salze, die in einem beschränkten Intervall Mischkrystalle geben, mit gleichartigen Additions-molekülen verbindet, die erhaltenen Prodd. einen höheren Grad von Isomorphismus zeigen werden als die ursprünglichen Salze. Während  $\text{AgClO}_4$  und  $\text{AgMnO}_4$  nur in einem kleinen Intervall Mischkrystalle geben, nimmt Additionsverb.  $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bis  $20\%$  von  $\text{AgMnO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf. Eine unbegrenzte Reihe von Mischkrystallen entsteht aus den Hexamethylentetrammin-Additionsprodukten von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  und dem entsprechenden Permanganat  $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , sowie aus  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  und  $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .  $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch Vermischung einer konz. ammoniakalischen  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit konz.  $\text{NaClO}_4$  erhalten;  $\text{AgMnO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus konz. ammoniakalischen  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  aus konz.  $\text{KMnO}_4$  und konz. Mischung von Magnesiumacetat mit Hexamethylentetrammin; entsprechend wird  $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  bereitet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 12—14. 5/7. Bologna. Univ.-Institut f. allgem. Chemie.)

BYK.

G. Sandonni, *Über die Oxyhalogenide des Bleies*. (Vgl. SANDONNI und SCARPA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 517; C. 1914. I. 615.) Die thermische Analyse ergibt die Existenz von  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$  bei höherer Temp. im anhydrischen Zustand und von  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{PbO}$ . Andeutungen sind vorhanden für die Verb.  $\text{PbBr}_2 \cdot 4\text{PbO}$ . Die letztere schmilzt unter Zers., im Gegensatz zu der entsprechenden Cl-Verb. Im übrigen ist die Analogie zwischen Chloriden und Bromiden eine vollständige. Im System Bleifluorid-Bleioxyd existiert keine Verb., sondern nur ein einfaches Eutektikum bei  $494^\circ$  mit 54 Mol.-%  $\text{PbO}$ .  $\text{PbF}_2$  steht dem  $\text{PbO}$  näher als den übrigen Halogeniden von Pb. Dies zeigt sich auch darin, daß  $\text{PbF}_2$  das  $\text{PbO}$  in den Verbb. vom Typus  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  und  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$  ersetzen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 959—65. 21/6. Padua. Univ.-Institut f. allgem. Chemie.)

BYK.

C. Margot, *Einfaches Verfahren zur Reinigung von Quecksilber*. Das mit Metallen verunreinigte Hg befindet sich in einem schräg gestellten Fe-Rohr, durch das ein Luftstrom hindurchperlt. Wenn man auf etwa  $150^\circ$  erwärmt, oxydieren sich die Verunreinigungen (Pb, Sn, Cu, Zn). Das reine Hg wird dekantiert oder abfiltriert. Bei wenig verunreinigtem Hg dauert die Operation einen Tag, bei starken Verunreinigungen Tag und Nacht. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 38. 46—52. 15/7. [Juli.] Genf. Physikal. Lab. d. Univ.)

BYK.

H. v. Steinwehr, *Über die theoretische Lösungswärme des Hydrats  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  und die E.K. des Westonschen Normalelementes*. Unter der theoretischen Lösungswärme versteht man die bei Auflösung eines Moles des Salzes in einer großen Menge der gesättigten Lsg. entwickelte Wärme. Zu ihrer Berechnung braucht man außer der integralen Lösungswärme die sehr genaue Kenntnis der Verdünnungswärme. Über diese beiden Größen liegen Angaben von HOLLSBOER vor (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 691; C. 1902. I. 841), die aber einer Kritik bedürfen.

Die Neubestimmung der Verdünnungswärme erfolgte nach der sehr genauen, schon früher vom Vf. benutzten Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 185; C. 1901. II. 724). Die Ergebnisse werden dazu benutzt, um die theoretische Lösungswärme zu berechnen. Ferner wird berechnet der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme, die chemische Gesamtenergie des Westonelements und ihr Temperaturkoeffizient. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 229—54, 10/7. [9/4.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.)

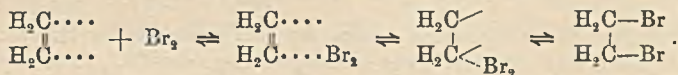
SACKUR.

J. de Freudenreich, *Herstellung von Legierungen für magnetische Untersuchungen*. Ferrokobalt soll bei geeigneter Herst. eine magnetische Sättigung ergeben, die 9% höher als die von Fe ist. Es handelte sich für den Vf. um Herst. von Ringen und Polschuhen aus diesem Material. Die Magnetisierung wurde durch Vergleich mit einer Probe von Kohlswa-Eisen bestimmt, deren Sättigung genau bekannt ist. Verss., die gewünschte Legierung durch Aluminothermie herzustellen, gelangen nicht; es wurden nur Sättigungen von höchstens 7% mehr als beim Fe erhalten. Dies erklärt sich durch die Verunreinigungen, z. B. die von Al herrührenden. Dann wurde Fe und Co direkt in einem elektrischen Kohleofen bei 1800—2000° geschmolzen; die Tiegel bestanden aus Magnesit; der Zwischenraum zwischen dem Magnesit und der Kohle war durch eine Paste aus Magnesitpulver, W. und Wasserglas ausgefüllt. Hierbei erhielt man Stücke von Ferrokobalt und auch *Ferronickel* bis zu 800 g und einem Sättigungsüberschuß bis zu 8,7%. Für die großen Stücke bis zu 20 kg brauchte man 40 Kilowatt. Als Tiegel wurde hier ein Gemisch von Magnesia mit Magnesitpulver verwandt. Ein Elektromagnet mit Polschuhen aus dem so erhaltenen Ferrokobalt ist von der Fabrik Oerlikon gebaut worden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 38. 36—45. 15/7.)

BYK.

## Organische Chemie.

Siegmund Reich, *Beitrag zur Theorie des Additionsvorgangs bei ungesättigten Verbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3731; C. 1914. I. 143.) Vf. nimmt an, daß sich das zu addierende Molekül zunächst molekular an den ungesättigten Körper anlagert. Dann folgt Öffnung der Doppelbindung. Dann lagert sich das Brom an die freigewordenen Valenzen an, u. die molekulare Verb. wandelt sich in eine atomare um. Der Additionsvorgang verläuft also folgendermaßen:



Mit Hilfe dieser Annahme glaubt Vf., verschiedene sonst unverständliche Erscheinungen erklären zu können.

Die Erscheinung der sogen. „*Trans-Anlagerung*“, welche häufig bei der Addition an die labile Form einer Äthylenverb. beobachtet wird, erklärt sich dadurch, daß nach der Öffnung der Doppelbindung eine Drehung der Äthylenkohlenstoffatome um die gemeinsame Verbindungsachse eintritt. Die *Umlagerung geometrisch-isomerer Äthylenverb.* durch chemische Agenzien (z. B. bei Ggw. von Br oder HBr, deren Wrkg. man meist als katalytisch bezeichnet) erklärt sich so, daß, wie vorher nach der Öffnung der Doppelbindung, Drehung, dann aber Wiederabspaltung des molekular angelagerten Addenten eintritt. Die SKRAUPsche Erklärung für die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure bei gleichzeitiger Einw. von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> ersetzt Vf. durch die Annahme, daß nascierender Schwefel addiert u. wieder abgespalten wird. Die Tatsache, daß für jeden umlagerungsfähigen Körper immer

nur ganz bestimmte Agenzien geeignet sind, die Umlagerung hervorzurufen, erklärt Vf. durch die Annahme, daß das Agens weder allzu große, noch allzu geringe Neigung zur Anlagerung an die Doppelbindung haben darf, weil sonst entweder endgültige Absättigung eintritt, oder aber auch die molekulare Anlagerung ausbleibt.

Vf. ist der Ansicht, daß der *Mechanismus der Abspaltung* von Halogen, Halogenwasserstoff u. a. dem der Addition entgegengesetzt, aber völlig analog verläuft, d. h. daß bei der Wiederabspaltung dieselben intermediären Phasen durchlaufen werden. Es kann also auch hier nach der Öffnung der Doppelbindung eine Umlagerung stattfinden. Vollständig analog verläuft die Addition an dreifache Bindungen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 177—88. 14/7. Genf. Organ. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Walter Wahl, *Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Krystallform bei den einfachen Kohlenstoffverbindungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 129—71. 10/7. — C. 1914. I. 1923.)

SACKUR.

A. Smits und H. Vixseboxse, *Über das Pseudosystem Methylrhodanid-Methylsenföf.* Wie vor einiger Zeit WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 297; C. 1906. I. 1648) gefunden hat, rufen verschiedene Salze, in *Methylrhodanid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{SCN}$ , gel., keine Erhöhung, sondern vielmehr eine Erniedrigung des Kp. hervor. Wie die Vf. zeigen, ist dies der Fall bei den Salzen  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ ,  $\text{O}_2\text{J}_2$  und  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Eine Erklärung für diese Erscheinung hat WALDEN nicht gefunden. Eine Isomerisation oder Spaltung des Lösungsmittels hielt er nach seinen Verss. für ausgeschlossen. Diese Annahme beruht jedoch, wie die Vf. in vorliegender Arbeit zeigen, auf ungenauer Beobachtung. Die Vf. nehmen an, daß ganz allgemein eine Substanz, die sich wie eine einheitliche Verb. verhält, sich in innerem Gleichgewicht befinden muß. (Vf. bezeichnen als inneres Gleichgewicht einen Zustand, in dem verschiedene Arten von Molekülen einer und derselben Substanz im Gleichgewicht sind.) Die Vf. nehmen nun an, daß das *Methylrhodanid*, wie es bei seiner Darst. erhalten wird, sich noch nicht in innerem Gleichgewicht befindet, und daß die Erniedrigung des Kp. dadurch bewirkt wird, daß das innere Gleichgewicht einsetzt, indem es möglicherweise unter dem Einfluß der genannten Salze mit meßbarer Geschwindigkeit erreicht wird. Die Salze wären danach Katalysatoren. Da bekanntlich Methylrhodanid (Kp.  $130,5^\circ$ ) beim Erhitzen auf  $180^\circ$  teilweise in Methylsenföf (Kp.  $119^\circ$ ) übergeht, nehmen die Vf. an, daß es sich im vorliegenden Falle um ein inneres Gleichgewicht zwischen den Molekülen  $\text{CH}_3\text{SCN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NCS}$  handelt.

Zur Prüfung dieser Annahme haben die Vf. zunächst den Dampfdruck von reinem Methylrhodanid mit dem einer gesättigten Lsg. von  $\text{CdJ}_2$  in Methylrhodanid verglichen. Es zeigte sich, daß die gesättigte  $\text{CdJ}_2$ -Lsg. im ersten Moment einen niedrigeren Dampfdruck zeigt, daß derselbe aber bald durch O hindurch nach der entgegengesetzten Seite geht. Die weiteren Verss., die in einem im Original abgebildeten Tensimeter ausgeführt wurden, und die in Tabellen wiedergegeben sind, zeigen deutlich, daß Methylrhodanid, das bei  $20^\circ$  in Berührung mit  $\text{CdJ}_2$  gestanden hat, seinen Kp. um wenigstens  $7,7^\circ$  erniedrigt. Beim Verdampfen der so vorbereiteten Fl. zeigt sich dann ein dauerndes Ansteigen des Kp. über den normalen Punkt hinaus bis zu einer Siedepunkterhöhung. Daraus geht hervor, daß in dem Methylrhodanid ein flüssigerer Bestandteil von niedrigerem Kp. gebildet worden war, der beim Verdampfen zuerst ausgetrieben wird. Auf chemischem Wege wird dann gezeigt, daß in der Tat durch die genannte Behandlung aus dem Methylrhodanid *Methylsenföf* entstanden ist. Wenn daher WALDEN eine Fl. vom Verhalten einer einheitlichen Verb. gehabt hat, so muß es sich um ein inneres Gleichgewicht zwischen Methylrhodanid u. Methylsenföf handeln. (Koninklijke Akademie



van Wetenschappen te Amsterdam 1913. Bd. XVI. 33—39. 3/9. [27/5.] 1913. Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. d. Vff.) POSNER.

**Delépine, Optische Spaltung der Iridotrioxalate.** Das Kaliumiridotrioxalat ist rac. und läßt sich mit Hilfe von Strychnin in seine optischen Antipoden zerlegen. Zur Darst. des Kaliumiridotrioxalats läßt man gel. Kaliumoxalat 8 Stdn. im Autoklaven bei 130° auf Kaliumhexachloriridat, Kaliumhexachloriridit oder Kaliumdichloridoxaloiridit einwirken oder kocht diese Gemische 50 Stdn. lang. Man erhält hierbei intermediär ein gut kristallisierendes Salz von der Zus.  $2\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + \text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ , welches bei Abwesenheit von Chlorid unbeständig ist. Durch fraktionierte Fällung der Lsg. des Kaliumiridotrioxalats mit Strychninsulfat erhält man die beiden opt.-akt. Strychninsalze von verschiedenem Wassergehalt, die in wasserfreiem Zustande der Formel  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{H}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$  entsprechen;  $[\alpha]_D = +11^\circ 8'$ , bezw.  $-56^\circ 4'$ ,  $[\text{M}]_D = +172^\circ$ , bezw.  $-854^\circ$ , woraus sich für das Iridooxalsäureion  $[\text{M}]_D = +513^\circ$  berechnet.

Die durch Zers. der opt.-akt. Strychninsalze gewonnenen opt.-akt. Kaliumsalze,  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , zeigen ein  $[\alpha]_D = \pm 82^\circ$ , entsprechend  $[\text{M}]_D = \pm 501^\circ$ , die opt.-akt. Bariumsalze,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Ba}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ , das  $[\alpha]_D = \pm 62^\circ 5'$ , entsprechend  $[\text{M}]_D = \pm 499^\circ$ . — Während die opt.-akt. Kalium- und Bariumsalze gut kristallisieren, lassen sich die opt.-akt. Ag-Salze nur als körnige, amorphe MM. erhalten, die außerdem noch K-haltig sind; das l-Ag-Salz zeigt ein  $[\text{M}]_D = -513^\circ$ . — Die opt.-akt. Salze sind bei 125° noch beständig, ebenso ihre wss. Lsgg. in der Kälte, nicht aber in der Siedehitze. — Die opt.-akt. Iridotrioxalate zeigen nach BRUHAT eine anormale Rotationsdispersion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 239—41. [20/7.].)

DÜSTERBEHN.

**P. Groth, Ringbindung und Krystallstruktur.** Bei aromatischen Verb. treten die vom Vf. beobachteten „morphotropischen“ Beziehungen zwischen chemischer und kristallographischer Struktur weit häufiger auf als bei aliphatischen Verb.; hierbei spielt die Ringbindung eine besondere Rolle, indem diese bei der Krystallisation in den meisten Fällen aus dem chemischen Molekül in den Krystallbau übergeht. Es wurde nun geprüft, ob das gleiche auch bei anderen ringförmigen Bindungen als der des Bzl. der Fall ist, und zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl *Anhydride und Imide zweibasischer aliphatischer SS.* untersucht. Während *Bernsteinsäure* und *Maleinsäure* keine nähere Verwandtschaft ihrer Krystallstruktur zeigen, tritt eine solche bei den *Anhydriden* deutlich hervor. *Bernsteinsäure* (monoklin):  $\alpha : \psi : \omega = 3,413 : 5,940 : 5,097$ ,  $\beta = 133^\circ 37'$ ; *Maleinsäure* (monoklin):  $\alpha : \psi : \omega = 3,977 : 5,384 : 3,783$ ,  $\beta = 117^\circ 7'$ ; *Bernsteinsäureanhydrid* (rhombisch):  $\alpha : \psi : \omega = 3,711 : 6,242 : 2,873$ ,  $\beta = 90^\circ$ ; *Maleinsäureanhydrid* (rhombisch):  $\alpha : \psi : \omega = 3,814 : 5,952 : 2,854$ ,  $\beta = 90^\circ$ . Trotz der großen Änderung, welche der Eintritt der Methylgruppe in der Krystallform hervorruft, zeigt das Anhydrid der *cis-s-Dimethyl-* und der *trans-s-Dimethyl*diäthylbernsteinsäure den gleichen Prismenwinkel wie *Bernsteinsäureanhydrid*. *Bernsteinsäureimid*:  $\alpha : \psi : \omega = 3,193 : 4,048 : 5,527$ ,  $\beta = 90^\circ$ ; *cis-s-Dimethylbernsteinsäureimid*:  $\alpha : \psi : \omega = 3,982 : 4,381 : 5,762$ ,  $\beta = 100^\circ 10'$ . Ähnliche Beziehungen zeigen die Anhydride der *Maleinsäure* und *Dimethylmaleinsäure* und die Anhydride und Imide der *Glutarsäure* und *Dimethylglutarsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2063—67. 27/6. [15/6.] München. Mineralog. Lab. K. Akad. d. Wiss.) SCHÖNFELD.

**B. Burne, Schmelzpunkt von Rohrzucker.** In den Handbüchern wird allgemein der F. des Rohrzuckers zu 160° angegeben. Dies ist jedoch nicht richtig, der F. liegt bei 185°, bei absolut reinem Rohrzucker vielleicht sogar bei 186°. (Chem. News 110. 47. 24/7. [19/7.] Redcar, Yorkshire.) SACKUR.

Emil Fischer und George O. Curme jr., *Über Lactal und Hydrolactal.*

Das durch Reduktion von Acetobromlactose mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltene und *Acetolactal* genannte Prod. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 209; C. 1914. I. 758) wird als *Hexaacetyllactal*,  $C_{24}H_{32}O_{15}$ , bezeichnet. Zwecks Darst. werden 125 g Acetobromlactose mit 1250 g eiskalter 50%ig. Essigsäure übergossen und nach Zusatz von 250 g Zinkstaub unter Eiskühlung geschüttelt. Nach 3 Stdn. wird filtriert, mit  $NaHCO_3$  neutralisiert und die abgeschiedene M. ausgeäthert; Krystalle, F. 113—114° (korr.);  $\alpha_D^{10}$  (nach mehrmaligem Umkrystallisieren) =  $-12,27^\circ$ ; ll. in Chlf., Aceton,  $CH_3OH$ , h. A. und Essigester; schwerer l. in k. A. und Ä. (aus letzterem Prismen); wl. in h. W., fällt daraus ölig aus; mit HCl gekocht, rotbraun; mit verd.  $HNO_3$  erwärmt, bildet sich *Schleimsäure*. — *Hexaacetyllactal* *di*bromid,  $C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$ , aus Acetyllactal in  $CHCl_3$  und Br; dünne Prismen, F. 207° (korr.) unter Zers.;  $\alpha_D^{18}$  =  $+135,5^\circ$ . — *Lactal*,  $C_{12}H_{20}O_9$ , erhalten durch Schütteln des Hexaacetyllactals mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg., Neutralisation mit  $H_2SO_4$ , Verdampfen der Fl. bei 15—20 mm und Krystallisation aus h. 90%ig. A.; lange, dünne Prismen, F. 184—186° (korr.) unter Zers.; diese Krystalle enthalten 1 Mol. W., welches sie im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temp. verlieren;  $\alpha_D^{22}$  (getrocknet im Hochvakuum) =  $+28,53^\circ$ ;  $\alpha_D^{19}$  (lufttrocken) =  $+26,77^\circ$ ;  $\alpha_D^{19}$  (des Hydrats) =  $+26,92^\circ$ ; F. des getrockneten Prod. 165—170° unter Zers. Das Lactal schmeckt schwach süß, sl. in heißem Wasser, wl. in heißem absol. A., noch weniger l. in Aceton, fast unl. in Ä. und Chloroform. Ein mit der Verbindung getränkter Fichtenspann gibt mit HCl nicht die grüne Farbe wie Glucal (vgl. l. c.). Mit FEHLINGScher Lösung ganz schwache Reduktion beim Kochen. Gegen Phenylhydrazin ziemlich beständig. Dagegen zeigt es in den folgenden Reaktionen Ähnlichkeit mit *Glucal*: 1. Mit fuchsinschwefliger S. nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. starke rotviolette Färbung. Die wss. Lactallsg. entfärbt sofort Bromwasser. 2. Nach Erwärmen mit 5-n. HCl färbt sich die Fl. dunkel u. scheidet bei nicht zu starker Verd. einen dunklen, amorphen Nd. ab. Durch Emulsin wird das Lactal ähnlich wie Milchzucker verändert; es findet wahrscheinlich Hydrolyse zu Galaktose u. Glucal statt. — *Hexaacetylhydrolactal*,  $C_{24}H_{32}O_{15}$ , erhalten durch Schütteln von 25 g Hexaacetyllactal in 100 g Eg. mit 2,2 g Platinmohr und H während 3 Stdn. Nach Absitzen des Pt, Dekantieren u. Filtration wird etwas mit W. verd., mit  $NaHCO_3$  neutralisiert u. die klebrige M. ausgeäthert. Die Reinigung geschah durch Abscheiden aus A. und Verdunsten der äth. Lsg. im Vakuum und Trocknen über  $P_2O_5$ ; amorphes, farbloses Pulver, wird zwischen 50—60° weich; mit Ausnahme von W. und PAe. sl. — *Hydrolactal*,  $C_{12}H_{22}O_9$ , aus der Acetylverb. u.  $Ba(OH)_2$ , lange Prismen aus 80%ig. A., enthalten 1 Mol. W., welche sich im Vakuum über  $P_2O_5$  bei 100° verlieren;  $\alpha_D^{19}$  =  $+26,8^\circ$ , F. 204—205° (korr.) unter schwacher Gelbfärbung; schwach süß; l. in der doppelten Wassermenge; zwl. in h.  $CH_3OH$ , sonst swl. oder unl. Entfärbt nicht Bromwasser, reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., mit fuchsinschwefliger S. keine Färbung. Nach Erwärmen mit 5-n. HCl färbt sich die Fl. schwach gelbrot, zweifellos infolge von Hydrolyse in *Galaktose* und Hydroglucal. Glatte verläuft die Hydrolyse durch Erwärmen mit n. HCl oder verd.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade. Mit verd.  $HNO_3$  erhitzt, bildet sich *Schleimsäure*. — *B. des Hydrolactals aus Lactal*: 0,5 g Lactal werden in wss. Lsg. bei Ggw. von Platinmohr mit H behandelt, die filtrierte Fl. verdampft und aus 80%ig. A. umkrystallisiert. Durch Hydrolyse des Hydrolactals mit Emulsin u. Entfernung der Galaktose durch Vergärung mit Bierhefe ist es gelungen, *Hydroglucal* in reinem Zustande zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die nach Hydrolyse und Vergärung erhaltene Flüssigkeit filtriert, im Vakuum verdampft, mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht; nach Einimpfen wurden Krystalle erhalten, die aus Essigäther, dann aus wenig Alkohol durch PAe. abgeschieden wurden;

F.  $84^{\circ}$ ,  $\alpha_D^{18} = +16,32^{\circ}$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2047—57. 27/6. [15/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)  
SCHÖNFELD.

Emil Fischer und Kálmán von Fodor, *Über Cellobial und Hydrocellobial*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Behandlung von *Acetobromcellobiose* mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst *Hexaacetylcellobial*:



Die Verb. gibt ein Dibromid und durch Verseifung mit  $Ba(OH)_2$  *Cellobial*. Durch Reduktion bildet sie *Acetylhydrocellobial*, aus dem durch Verseifung *Hydrocellobial* entsteht. Die Prodd. sind durch die Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet. Das *Hydrocellobial* wird ähnlich der *Cellobiose* durch *Emulsin* gespalten in *Hydroglucal* und wahrscheinlich *Glucose*. — *Hexaacetylcellobial*,  $C_{12}H_{14}O_9(C_2H_5O)_6$ ; 10 g *Acetobromglucose* werden in 100 ccm *Essigsäure* (95 Eg. 5 W.) gel. und nach Zusatz von 20 g *Zinkstaub* 20 Stdn. geschüttelt. Nach Absaugen und Nachwaschen mit W. wird die Fl. mit *Chloroform* ausgeschüttelt, die  $CHCl_3$ -Lsg. ausgewaschen, getrocknet und verdampft; farblose Prismen aus *Aceton*-Ä. Zur Reinigung wird das Prod. in *Chlf.* gel. u. mit *Pae.* versetzt; das *Hexaacetylcellobial* krystallisiert daraus in kleinen schiefen Blättchen; F.  $134$ — $135^{\circ}$  (korr.), der F. hängt von der Art des Erhitzens ab, was sich durch partielle Zers. erklärt;  $\alpha_D^{17} = -19,6^{\circ}$ , bezw.  $-19,8^{\circ}$ , l. in h. A., ll. in k. *Chlf.*, *Acetylentetrachlorid*, *Aceton*, zwl. in Ä., fast unl. in *Pae.*; reduziert *FEHLINGSche Lsg.* bei kurzem Kochen kaum. — *Hexaacetylcellobialdibromid*,  $\alpha_D^{20} = +57,9^{\circ}$  bis  $+57,4^{\circ}$ . F. beim schnellen Erhitzen,  $165$ — $166^{\circ}$  (korr.), zu einer braunen Fl.; l. in h. A., *Chlf.*, *Acetylentetrachlorid*, *Aceton*. — *Cellobial*,  $C_{12}H_{20}O_8$ , aus der *Acetylverb.* u.  $Ba(OH)_2$ , nach längerem Schütteln; dicke, zugespitzte Prismen aus A.; F.  $175$ — $176^{\circ}$  (korr.), die Fl. schäumt bei  $200^{\circ}$  auf; ll. in W., schwerer in A., fast unl. in Ä. Reduziert kaum *FEHLINGSche Lsg.*, gibt nicht die grüne *Fichtenspark.* des *Glucals*; färbt sich beim Erhitzen mit 5-n. *HCl* dunkel und scheidet einen dunklen Nd. ab. Entfärbt in wss. *Lsg.* Bromwasser. Gegen fuchsinchweflige S. verhält er sich so wie *Lactal*. — *Hexaacetylhydrocellobial*,  $C_{12}H_{16}O_9(C_2H_5O)_6$ , durch Reduktion der Eg.-Lsg. mit *Platinmohr* u. H (vgl. vorst. Ref.); lange Prismen oder kleine Tafeln aus A.;  $\alpha_D^{18} = +11,1$  bis  $+11,2$ ; F.  $133$ — $134^{\circ}$ ; ll. in *Chlf.*, *Acetylentetrachlorid*, *Bzl.*, *Essigäther*, *Aceton* u. h. A., wl. in Ä. Reduziert nicht *FEHLINGSche Lsg.*, addiert kein Br. — *Hydrocellobial*,  $C_{12}H_{20}O_8$ , aus der *Acetylverb.* und  $Ba(OH)_2$ ; farblose kleine Prismen aus A. (enthalten 1 Mol. W.);  $\alpha_D^{18} = +4,3^{\circ}$ , bezw.  $+4,1^{\circ}$ ; sintert gegen  $218^{\circ}$  (korr.); F.  $222^{\circ}$  (korr.) zu einer schwach braunen Fl.; Geschmack schwach süß, hinterher etwas bitter; ll. in W., weniger in  $CH_3OH$ , schwerl. in h. A. Reduziert nicht *FEHLINGSche Lsg.*; addiert nicht Br. Mit verd. S. erwärmt, bilden sich rasch reduzierende Zucker. Durch *Hydrolyse* mit *Emulsin* wurde *Hydroglucal* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2057—63. 27/6. [15/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)  
SCHÖNFELD.

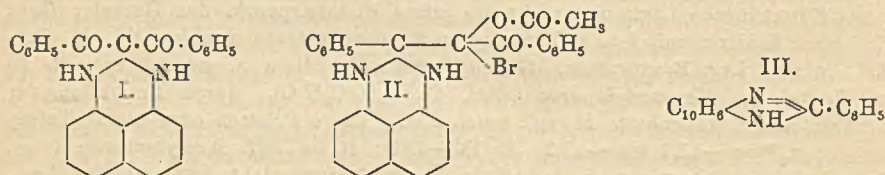
K. Haupt, *Einige Bemerkungen zu der Arbeit von F. H. Thies: „Die Wirkung von Alkali auf Cellulose“*. Die von THIES (*Färber-Ztg.* 24. 393; C. 1913. II. 1855) gemachten Beobachtungen beruhen auf unsachgemäß erscheinenden Verss. Nach den Verss. des Vfs. sind Prodd., wie sie in den *Alkalicellulosen* und *Viscosen* vorliegen, Systeme, in denen eine chemische Verb. mit einem oder mehreren physikalischen Aggregaten im Gleichgewicht ist; letzteres ist von äußeren Verhältnissen abhängig. Die Verss. werden später veröffentlicht. (*Färber-Ztg.* 25. 173—74. 1/5.)

SCHÖNFELD.

F. H. Thies, *Die Wirkung von Alkali auf Cellulose*. Erwiderung an HAUPT (vgl. vorsteh. Ref.). (Färber-Ztg. 25. 196—200. 15/5.) SCHÖNFELD.

A. Smits und A. Kettner, *Über das System Ammoniumrhodanid-Thioharnstoff-Wasser*. (Vgl. ATKINS WERNER, Journ. Chem. Soc. London 101. 1167; C. 1912. II. 1346.) Die Schmelzfigur des pseudobinären Systems  $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot \text{CS}(\text{NH}_4)_2$  spricht für die Existenz einer Verb.  $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$ . Die Unters. der bei 25° gefundenen Lösungsisothermen und der koexistierenden festen Phasen des ternären Systems mit W. ergaben die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung. Aus der eigenartigen Lage der Lösungsisothermen (s. im Original) läßt sich die Bildungsweise von Thioharnstoff aus  $\text{NH}_4\text{CNS}$  nach REYNOLDS und WERNER (Journ. Chem. Soc. London 83. 1) leicht erklären. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1912. 1—3. 8/11. 1912. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

G. Gastaldi und F. Cherchi, *Über das Verhalten des Diphenyltriketons gegen Aminoverbindungen*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 299; C. 1913. I. 2030.) Bei der Einw. von o-Phenylendiamin liefert das Diphenyltriketone Triketon-o-phenylendiamin u. Phenylbenzoylchinoxalin (s. I. Mitteilung, l. c.). Ganz anders reagiert es mit dem ganz analog gebauten 1,8-Naphthylendiamin. Es entsteht in diesem Falle nur das *Dibenzoyldihydroperimidin* (I.) Der Beweis, daß wirklich die zentrale Carbonylgruppe des Diphenyltriketons mit je einem H-Atom der beiden Aminogruppen des Naphthylendiamins unter Wasseraustritt reagiert hat, wurde durch Einw. des Acetats des Bromodibenzoylcarbinols,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{C}(\text{Br})\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , erbracht. Die neue Verb. wird nämlich durch das Reagens nicht verändert, während für den Fall, daß eine der seitlichen CO-Gruppen des Diphenyltriketons reagiert hätte, das Acetat des Bromobenzoylphenyldihydroperimidins (II.) entstehen müßte. Der unerwartete Reaktionsverlauf bietet ein

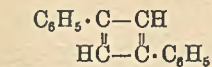


neues Beispiel dafür, wie schwierig sich selbst unter den günstigsten Bedingungen achtatomige Ringe bilden.

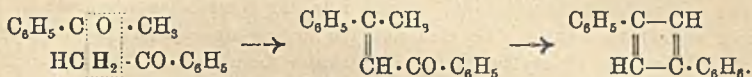
Experimenteller Teil. *Dibenzoyldihydroperimidin*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , scheidet sich alsbald ab beim Zufügen einer k. alkoh. Lsg. von Diphenyltriketone zu einer ebensolchen von 1,8-Naphthylendiamin. Orangerote Prismen aus Bzl., F. 215°; fast unlöslich in der Kälte in Ä., A., Aceton, mäßig löslich in der Wärme, wenig löslich in der Kälte in Chlf. und Bzl., swl. in Lg. — Ähnlich reagiert das 1,8-Naphthylendiamin mit Dibenzoylmethan. Löst man beide Verb. in einem Gemisch von gleichen Teilen A. und W., fügt zur Lsg. konz. HCl und erhitzt ca. 4 Stdn. am Rückflußkühler, so scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat des 2-Phenylperimidins,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , in orangeroten Nadeln ab, aus denen man durch  $\text{NH}_3$  das freie 2-Phenylperimidin (III.) erhält, orangerote Nadeln aus A. + W., F. 187° (vgl. dazu SACHS, LIEBIGS Ann. 365. 94; C. 1909. I. 1412). (Gazz. chim. ital. 44. I. 287—90. 18/3. Sassari. Chem.-pharm. Inst. der Univ.) CZSENSNY.

G. Gastaldi und F. Cherchi, *Über symmetrisches Diphenylcyclobutadien*. Als Nebenprod. bei der Darst. von Dibenzoylmethan nach CLAUSEN (vgl. Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 20. (655) durch Einw. äquimolekularer Mengen von Äthylbenzoat und Acetophenon in Ggw. von Natriumäthylat entsteht in kleiner Menge ein KW-stoff,  $C_{16}H_{12}$ , welcher durch Zusammentritt zweier Moll. Acetophenon unter Austritt von zwei  $H_2O$  entstanden zu denken ist und daher auch durch direkte Kondensation des Acetophenons, also ohne Äthylbenzoat, unter denselben Bedingungen erhalten



werden kann. Seiner Entstehung nach muß er als ein s. *Diphenylcyclobutadien* (s. nebensteh. Formel) betrachtet werden. Als einfachste Hypothese seiner Bildungsweise kann man annehmen, daß die beiden Moll. Acetophenon zunächst unter Austritt von einem  $H_2O$  sich vereinigen, und daß dann erst der Schluß des Cyclobutadienringes unter Austritt des zweiten  $H_2O$  erfolgt:

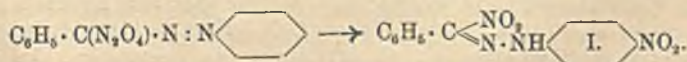


Da demnach intermediär zuerst Dypnon entstehen müßte, wurde, allerdings vergeblich versucht, aus Dypnon den KW-stoff direkt zu bekommen. Möglicherweise tritt bei der Rk. als Zwischenstufe das 2,4-Diphenylfuran auf. Wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers wurde die Rk. nicht weiter verfolgt.

Experimenteller Teil. *Symm. Diphenylcyclobutadien*,  $C_{16}H_{12}$ . Der in NaOH unl. Teil des Reaktionsprod. von der Darst. des Dibenzoylmethans wird bei 70 mm dest. und der zwischen 280 und 310° übergehende Anteil in A. gel. und längere Zeit stehen gelassen. Die Ausbeute ist immer sehr gering. Bessere Ausbeuten erhält man durch 7-stdg. Erhitzen von Acetophenon mit Na-Äthylat in A. im Rohr auf 130°. Gleichzeitig entsteht *Phenylmethylcarbinol*, das durch sein Phenylurethan nachgewiesen wurde. Der KW-stoff bildet prismatische Plättchen aus A., F. 130°, ll. in W., wl. in k. A., ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl. und Lg., mäßig l. in w. Eg.; beim Schm. mit KOH + NaOH wird er nicht verändert, dagegen leicht von  $HNO_3$  (D. 1,31) angegriffen. Es entstehen  $CO_2$  und p-Nitrobenzoesäure die Rk. ist aber nicht quantitativ, es bilden sich noch andere Prodd. — *Diphenylcyclobutadiendisulfosäuren*,  $C_{16}H_{10}(SO_3H)_2$ , durch längere Einw. von  $H_2SO_4$  mit 5% Anhydridgehalt auf das Diphenylcyclobutadien bei 35°. Die SS. wurden als Pb-Salze abgeschieden u. über die Na-Salze gereinigt. Dinatriumsalz einer Diphenylcyclobutadiendisulfosäure,  $C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2 \cdot 2H_2O$ , Blättchen aus A. + W., sl. in W. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, gibt ein in W. unl. Ba-Salz. — Dinatriumsalz einer (anderen) Diphenylcyclobutadiendisulfosäure,  $C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2 \cdot 6H_2O$ , Nadeln aus A. + W., weniger l. als das vorhergehende; gibt ein in W. sl. Ba-Salz. (Gazz. chim. ital. 44. I. 282—86. 18/3. Sassari. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.)

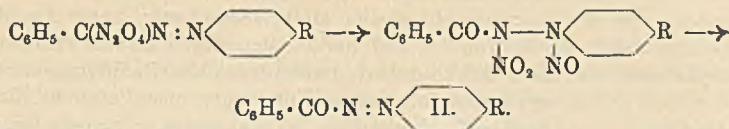
CZENSNY.

G. Ponzio und C. Macciotta, *Über die polysubstituierten Diazoniumsalze des Phenyläminomethans*. Bei der Einw. von feuchtem Ä. auf das Benzoldiazoniumsalz des Phenyläminomethans tritt Wanderung der einen Nitrogruppe vom aliphatischen C-Atom in die Parastellung des Benzolkerns ein unter B. des p-Nitrophenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds (I.) (vgl. Gazz. chim. ital. 38. I. 509 und 39. II. 535; C. 1908. II. 405 und 1910. I. 817):



Ist dagegen die Parastellung besetzt, so erfolgt unter intermediärer Iso-

merisierung zu Benzoylarylnitronitrosohydrazin Abspaltung der Nitro-, bezw. Nitroso-  
gruppe, und es bildet sich ein Benzoylazoarylderivat:



Dieser bisher (vgl. Gazz. chim. ital. 39. I. 625 und 661; C. 1909. II. 905 und 906) für die nur in Parastellung monosubstituiereten Benzoldiazoniumsalze (allgemeine Formel s. II.) untersuchte Fall hat sich den vorliegenden Unters. zufolge auch für alle polysubstituiereten Benzoldiazoniumsalze des Phenylidinitromethans als gültig herausgestellt, wofern nur der Benzoldiazoniumrest in Parastellung substituiert ist. Da sich aus den so gewonnenen Benzoylazoarylverb. durch Reduktion mit Phenylhydrazin mit größter Leichtigkeit die entsprechenden Benzoylarylhydrazine (vgl. Gazz. chim. ital. 39. I. 596; C. 1909. II. 804) herstellen lassen, dürfte das Verf. auch zur bequemen und gute Ausbeuten liefernden Darst. der Benzoylarylhydrazine geeignet sein.

Experimenteller Teil. 1. *o*-Nitro-*p*-methylbenzoldiazoniumsalz des Phenyl-dinitromethans,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_4)\text{N}_2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^4\text{NO}_2^3$ , B. durch Diazotieren von *m*-Nitro-*p*-toluidin in schwefelsaurer Lsg. u. Behandeln des Diazoniumsalzes mit der äquivalenten Menge Phenylidinitromethankalium in verd. wss. Lsg. in Ggw. von Natriumacetat. Gelber, amorpher Nd., F. 67° unter lebhafter Zers.; unl. in Alkalihydraten; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung nitroser Gase, oxydiert beim Erwärmen mit Alkohol diesen zu Aldehyd; fast unlöslich in Alkohol, mäßig löslich in Äther. In Berührung mit feuchtem Äther (man fügt zweckmäßig nur wenig Ä. zu, so daß der größere Teil der Verb. ungelöst bleibt) erfolgt in der Kälte unter langsamer Entw. nitroser Gase der Übergang in Benzoylazo-*o*-nitro-*p*-methylbenzol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2^3)\text{CH}_3^4$ , abgeplattete, orangegelbe Nadeln aus Lg., F. 82°; mäßig l. in w., wl. in k. A. u. in Lg., wl. in Ä., l. in der Kälte in Bzl., Aceton und Chlf. Geht sehr leicht in die Hydrazoverb. über. Diese Reduktion findet bereits statt durch einfaches Aufkochen mit A., der dabei in Aldehyd übergeführt wird. Es genügt sogar schon, die Verb. in Kalilauge zu suspendieren und etwas A. zuzufügen, dann wird unter B. von Acetaldehyd der Azokörper in das Hydrazon umgewandelt, welches im Gegensatz zu dem in Alkali unl. Azokörper mit blauer Farbe in Lsg. geht. — Benzoyl-*o*-nitro-*p*-methylphenylhydrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2^3)^2 \cdot \text{CH}_3^4$ , wird am besten dargestellt durch Behandeln der Ä.-Lsg. des Benzoylazo-*o*-nitro-*p*-methylbenzols mit Phenylhydrazin; braungelbe Plättchen aus etwas W. enthaltendem A., F. 164°; mäßig l. in k. A., ll. in Aceton, wl. in der Wärme, wl. in der Kälte in Bzl., mäßig l. in der Wärme, weniger in der Kälte in Chlf., wl. in Ä., fast unl. in Lg., etwas l. in sd. W., l. in der wss. Lsg. der Alkalihydrate mit intensiv blauer Farbe, wird daraus durch Ansäuern unverändert wieder gefällt.

2. *o*-Methyl-*p*-nitrobenzoldiazoniumsalz des Phenylidinitromethans,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{N}_2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^2\text{NO}_2^4$ , wie das vorhergehende Diazoniumsalz aber aus *m*-Nitro-*o*-toluidin; hellgelber, amorpher Nd. — Benzoylazo-*o*-methyl-*p*-nitrobenzol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ , rotbraune Prismen aus Lg. oder durch Verdunstenlassen der äth. Lsg., F. 99°; mäßig l. in w., wl. in k. A. (der aber zum Hydrazin reduziert), und Lg., zl. in Ä., ll. in k. Aceton, Bzl. u. Chlf. Fügt man zur Aufschwemmung des Körpers in Kalihydratlsg. A., so entsteht neben Acetaldehyd das Hydrazin, welches mit weinroter Farbe in Lsg. geht. — Benzoyl-*o*-methyl-*p*-nitrophenylhydrazin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ , aus der entsprechenden

Azoverb. in Ä. durch Phenylhydrazin, orangefarbene, abgeflachte Nadeln aus W. + A. (1 : 1) mit einem Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht; schm. wasserfrei bei 151—152°; wl. in Ä., in der Kälte mäßig l. in A., ll. in Aceton, mäßig l. in der Wärme, wl. in der Kälte in Bzl. und Lg. (die Lsgg. der wasserhaltigen Form in diesen beiden Lösungsmitteln sind getrübt infolge von Wasserabscheidung), l. in Alkalihydraten mit weinroter Farbe, wird beim Ansäuern unverändert wieder gefällt.

3. *m*-Nitro-*p*-methylbenzoldiazoniumsalz des Phenylldinitromethans,  $C_6H_5 \cdot C(N_2O_4) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)CH_3$ , aus *o*-Nitro-*p*-toluidin, amorpher, gelber Nd. — *Benzoylazo-m-nitro-p-methylbenzol*,  $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_3(NO_2)CH_3$ , rotbraune Nadeln aus Lg., F. 90°; mäßig l. in der Wärme, swl. in der Kälte in Lg. u. in A., mäßig l. in Ä., l. in der Kälte in Bzl., Aceton und Chlf.; wird im Gegensatz zu den beiden oben beschriebenen Isomeren nur sehr langsam durch Ä., selbst in Ggw. von KOH reduziert, rasch dagegen verläuft auch hier die Reduktion, wenn man zur äth. Lsg. Phenylhydrazin zufügt. — *Benzoyl-m-nitro-p-methylphenylhydrazin*,  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CH_3$ , gelbliche Blättchen aus wss. A., F. 141°; mäßig l. in w. A., ll. in w., wl. in k. Bzl., l. in k. Aceton u. Chlf., unl. in Lg., etwas l. in sd. W., unl. im Gegensatz zu seinen Isomeren in wss. Alkalihydraten, jedoch l. in alkoh. Kalilauge unter Braunfärbung.

4. *o,p*-Dimethylbenzoldiazoniumsalz des Phenylldinitromethans,  $C_6H_5 \cdot C(N_2O_4) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , aus 1,3,4-Xylidin,  $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}NH_2^4$ , gelber amorpher Nd. — *Benzoyl-azo-o,p-dimethylbenzol*,  $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , braune Prismen aus PAe., F. 53—54°; in der Kälte ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger l. in PAe.; von A. in Ggw. von Alkalihydraten wird es leicht reduziert. — Auch durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Ä. erhält man das *Benzoyl-o,p-dimethylphenylhydrazin*,  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , strohgelbe Nadeln aus etwas W. enthaltendem Ä., F. 160°; mäßig l. in k. A., sl. in Aceton und Chlf., wl. in Ä., zl. in w., wl. in k. Lg., leichter l. in Bzl., unl. in W.; unl. in wss. Alkalihydraten, l. in alkoh. Kali, wird beim Verdünnen mit W. wieder gefällt.

5. 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumsalz des Phenylldinitromethans,  $C_6H_5 \cdot C(N_2O_4) \cdot N_2 \cdot C_6H_2Br_3$ , aus 2,4,6-Tribromanilin, orangegelber, flockiger Nd. — *Benzoylazo-2,4,6-tribrombenzol*,  $C_{13}H_7ON_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_2Br_3$ , kaffeebraune Prismen aus Lg., F. 123°; swl. in Ä., wl. in w., noch weniger in k. Lg. und in A., ll. in w., mäßig l. in k. Bzl., l. in k. Aceton und Chlf., wird von A. in alkal. Lsg. leicht reduziert, doch wird die Hydrazoverb. besser durch Reduktion mit Phenylhydrazin gewonnen. — *Benzoyl-2,4,6-tribromphenylhydrazin*,  $C_{13}H_9ON_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$ , flache, schwefelgelbe Nadeln aus schwach wasserhaltigem Ä., F. 172°; swl. in Ä. u. A., zl. in w., wl. in k. Lg., l. in der Kälte in Bzl., Aceton u. Chlf., unl. in wss. Alkalihydraten, l. in alkoh. Kali mit brauner Farbe, fällt beim Verdünnen mit W. unverändert wieder aus. (Gazz. chim. ital. 44. I. 269—77. 18/3. Sassari. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. VII. Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen.* (Forts. von EPHRAIM und LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3742; C. 1914. I. 224; ferner vgl. EPHRAIM, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 688; 86. 506; C. 1913. II. 1028; 1914. I. 1989.) Vf. bestimmte die *Temperaturtensionskurven der sauren salzsauren Salze verschiedener Amine*. Die Zerfallstemp. der meisten sauren Salze tertiärer Amine unterscheiden sich nur recht wenig voneinander, und zwar selbst bei sehr verschiedenen Aminen nur um einige Grade. Die sauren Chloride stellte Vf. durch Behandlung der wasserfreien Base mit HCl-Gas dar.

*Dimethylanilindihydrochlorid* schm. bei etwa 55° unter Zers. Bei weiterem

Einleiten von HCl werden bei Zimmertemp. noch 2 weitere Mol. HCl aufgenommen unter Erniedrigung des F.; beim Krystallisieren des Dihydrochlorids entweicht der HCl-Überschuß. HCl-Tension 350 mm bei 61,5°. — *Diäthylaminindihydrochlorid* gibt eine rückläufige Tensionskurve. F. ca. 57°. HCl-Tension 350 mm bei 58°. — *p-Nitrodimethylanilinindihydrochlorid*. F. ca. 53°. HCl-Tension 350 mm bei 39,5°. — *m-Nitrodimethylanilinindihydrochlorid*. HCl-Tension 350 mm bei 39,5°. — *1,3-Dinitrodimethylanilinindihydrochlorid* (blaßgelb). HCl-Tension 329 mm bei 55,3°. — *1-Methyl-2-dimethylamino-4-nitrobenzoldihydrochlorid* (weiß; das *Monohydrochlorid* ist gelb). Die HCl-Tension (340 mm bei ca. 42°) zeigte Unregelmäßigkeiten. — *p-Nitrosodimethylanilinindihydrochlorid* nimmt weitere Mengen HCl auf. Die HCl-Tension (350 mm bei 42°) zeigte, offenbar infolge tiefer gehender Zers., Unregelmäßigkeiten. — *p-Nitrosodiäthylaminindihydrochlorid* verhält sich wie die vorige Verb. — *m-Chlor-dimethylanilinindihydrochlorid*. HCl-Tension 350 mm bei 42° unter teilweisem Schm. — *p-Chlor-dimethylanilin* stellte Vf. aus p-Nitrochlorbenzol her, indem er dieses mit Sn u. HCl reduzierte, das Bromid des erhaltenen *p-Chloranilins* (Kp.<sub>710</sub> 226—227°) 10 Stdn. mit 2 Mol. Methylalkohol im Rohr auf 145° erhitzte und die Base mit NaOH abschied und aus A. umkrystallisierte. Die Tensionskurve des *Dihydrochlorids* zeigte bei etwa 25° einen Knick (F.). — *o-Chlor-dimethylanilin* stellte Vf. ebenfalls aus o-Chlornitrobenzol dar. Das *Dihydrochlorid* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — *o-Bromdimethyltoluidin* (im Original infolge Druckfehlers S. 1830 als m-Bromdiäthylanilin und S. 1838 als m-Bromdimethylanilin bezeichnet) nimmt nur langsam HCl unter B. des *Dihydrochlorids* (F. 52° wird durch wenig HCl stark herabgedrückt) auf. HCl-Tension 350 mm bei 53,5°. — *p-Bromdimethylanilinindihydrochlorid* nimmt in der Wärme noch weitere Mengen HCl unter Erniedrigung des F. (41°) auf. HCl-Tension 350 mm bei 39°. — *p-Bromdiäthylanilin* (im Original S. 1830 infolge Druckfehlers p-Bromdimethylanilin) nimmt 1 Mol. HCl leicht, ein zweites Mol. langsam auf. F. des *Dihydrochlorids* 108,5° mit einem Druck von 560 mm. HCl-Tension 350 mm bei 92,5°.

*p-Dimethylaminobenzaldehyddihydrochlorid*. HCl-Tension 350 mm bei 15°. — *m-Dimethylaminophenol* bildet kein Dichlorid. Das *Monohydrochlorid* löst etwas HCl auf. — *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylaminindihydrochlorid*. HCl-Tension 350 mm bei 52°. — *Pyridindihydrochlorid* beginnt bei 47° zu schmelzen und ist bei 51° völlig fl.; HCl-Tension 350 mm bei 42,5°. — *Chinolinindihydrochlorid* beginnt bei 48,5° zu schmelzen und ist bei 57° völlig fl.; HCl-Tension 350 mm bei 41°. — *Cinchonintetrahydrochlorid*. HCl-Tension 350 mm bei 39,5°. — *Trimethylaminindihydrochlorid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 2 \text{HCl}$ . HCl-Tension 350 mm bei 14°. — *Dimethylaminindihydrochlorid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot 2 \text{HCl}$ . HCl-Tension 350 mm bei 20,5°. — *Diäthylaminindihydrochlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN} \cdot 2 \text{HCl}$ . HCl-Tension 350 mm bei -3°. — Von *Dimethyl-o-toluidin* konnte das saure Chlorid nicht krystallisiert erhalten werden. — *Trinitrodimethylanilin* bildet mit HCl keine Verb., auch nicht ein n. Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1828—43. 13/6. [15/5.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Charrier und G. Ferreri, *Über Nitrate der Oxyazoverbindungen*. (Vergl. auch S. 218.) Vf. haben bestätigt gefunden, daß alle Oxyazoverbb. (sowohl o wie p-Derivate) mit  $\text{HNO}_3$  Nitrate geben, die jedes 2 Mol.  $\text{HNO}_3$  auf ein Mol. Azoverb. enthalten und unter geeigneten Bedingungen alle die Diazospaltung erleiden. Damit ist zur Konstitutionsbest. derartiger Körper ein neues Hilfsmittel neben der bisher zu diesem Zweck angewendeten reduktiven Spaltung (nach WITT) gewonnen. Diese Spaltung tritt allgemein bei den Nitraten der freien Oxyazoverbb. oder ihrer Äther ein durch leichtes Erwärmen der Verb. für sich oder in Ggw. von Lösungsmitteln, welche kein dissoziierendes Vermögen besitzen, und welche unter den Versuchsbedingungen nicht von der Salpetersäure angegriffen



werden (wie wasserfreies Chlf., Bzn., wasserfreies Lg. etc.). Dabei tritt eine Nitrogruppe in das das Hydroxyl tragende aromatische Radikal an Stelle der Azogruppe ein, während das andere in Form des Diazoniumnitrates abgespalten wird. Diese Rk. verläuft unter geeigneten Bedingungen fast immer quantitativ. Beide Spaltstücke lassen sich dann leicht charakterisieren, und aus dem entstehenden Nitrophenol läßt sich die Stellung der Azogruppe in dem ursprünglichen Oxyazokörper feststellen. Die von O. SCHMIDT (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3201) zu demselben Zweck vorgeschlagene rauchende Salpetersäure ist ungeeignet, weil ihre Einw. viel zu energisch erfolgt und zu Polynitroderivaten, bezw. zu Nitroaryldiazoniumnitraten führt. Dagegen sind die Nitrate der Oxyazoverbb. im allgemeinen gut kristallisierte, granatrote bis braunrote Körper, welche beim raschen Erhitzen sich heftig, meist explosionsartig zers. Sie sind wenig stabil, indem auch schon bei gewöhnlicher Temp. die Diazospaltung nach längerer Zeit zum kleinen Teil eintritt, während durch die Luftfeuchtigkeit sie allmählich hydrolysiert werden. W. bewirkt diese Hydrolyse rasch und vollständig, ebenso wie A., Ä. und allgemein diejenigen Lösungsmittel, welche imstande sind,  $\text{HNO}_3$  zu lösen. Dagegen sind die Nitrate fast unl. in Bzl., Toluol, Bzn. und Lg.

*Nitrat des p-Oxyazobenzols*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{HNO}_3$ , scheidet sich beim Versetzen unter Kühlung einer absol. alkoh. Lsg. von p-Oxyazobenzol mit einer ebenfalls gekühlten ca. 50%ig. äther. Lsg. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) ab; granatrote, goldglänzende Blättchen zers. sich bei raschem Erhitzen heftig gegen  $75^\circ$ . Die Diazospaltung ist beim Erhitzen für sich nur schwierig zu mäßigen und gibt infolgedessen nur geringe Ausbeuten; am besten verläuft sie, wenn man das Prod. auf dem Wasserbade in Ggw. von Chlf., Bzl. oder noch besser wasserfreiem Bzn. erwärmt. Das in Bzn. Unlösliche ist das Benzoldiazoniumnitrat, welches durch Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol Benzolazo- $\beta$ -naphthol (F.  $133^\circ$ ) liefert. Die Lsg. dagegen enthält p-Nitrophenol (Prismen aus W., F. 114–115°). Das Nitrat selber ist hygroskopisch und wenig stabil, es enthält schon nach kurzer Zeit Diazoniumnitrat, ein Zeichen, daß die Diazospaltung bereits bei gewöhnlicher Temp. zum Teil eingetreten ist.

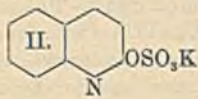
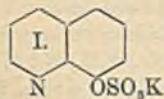
*Nitrat des p-Toluolazo-p-phenols*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{HNO}_3$ , rote Nadeln oder Blättchen aus Ä., F.  $54-55^\circ$ , Zers.-P. gegen  $71^\circ$ ; die Diazospaltung läßt sich hier auch direkt (bei  $71^\circ$ ) ausführen, doch verläuft sie erst in Ggw. von Lg. quantitativ. Es entstehen p-Nitrophenol und p-Toluoldiazoniumnitrat. Das Nitrat der Azoverb. ist l. in A. und Ä., zl. in Chlf., aus welchem es in prismatischen Nadeln kristallisiert. — *Nitrat des Benzolazo- $\alpha$ -naphthols*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ , kantharidengrüne Blättchen aus der Eg.-Ä.-Lsg., F. gegen  $58$  bis  $59^\circ$ , zersetzt sich heftig bei  $60^\circ$ , wl. in A. und Ä., fast unl. in Lg. und Bzl., mäßig l. in Chlf. Viel stabiler als die anderen Nitrate mit  $2\text{HNO}_3$ , bei vorsichtigem Erhitzen bis  $60^\circ$  spaltet es in Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-1-naphthol, indem wahrscheinlich aus je 2 Molekülen Nitrat ein Molekül Benzolazo- $\alpha$ -naphthol dafür in Freiheit gesetzt wird.

*Nitrat des Benzolazo- $\beta$ -naphthols*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{HNO}_3$ , rotbraune Nadeln aus der Chlf.-Ä.-Lsg., F. gegen  $40^\circ$  unter mehr oder weniger lebhafter Zers., wobei es in Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-2-naphthol spaltet. Es ist wenig stabil und wird leicht von der Luftfeuchtigkeit, von W. augenblicklich hydrolysiert; ebenso hydrolysiert A. und Ä., fast unl. in trockenem Lg. —

*Nitrat des p-Toluolazo- $\beta$ -naphthols*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{HNO}_3$ , rote Nadeln, wird beim Erhitzen auf ca.  $70^\circ$  gelb und schm. unter Zers. bei ca.  $85^\circ$ . Die Gelbfärbung ist bedingt durch die B. von 1-Nitro-2-naphthol. Wird von A. und Ä. dissoziiert, mäßig l. in Chlf., unl. in Lg. Die Spaltung tritt schon sehr leicht bei  $70^\circ$  ein und führt natürlicherweise zum p-Toluoldiazoniumnitrat

und 1-Nitro-2-naphthol. (Gazz. chim. ital. 44. I. 405—10. 18/4. Turin. Chem. Inst. der Univ.)  
CZENSNY.

Emil Czapek, *Zur Kenntnis der aromatischen Esterschwefelsäuren*. Durch eine Modifikation des BAUMANNschen Verf. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 54) wurde ein Weg ausfindig gemacht, auf dem allgemein die aromatischen Esterschwefelsäuren leicht und in guten Ausbeuten erhalten werden können. — *Phenylschwefelsaures Kalium*. 100 g Phenol werden mit 60 g KOH und 80 g W. in ein starkwandiges, mit W. gekühltes und mit Rührer (s. Abb. im Original) versehenes Becherglas gebracht u. die Turbine in Gang gesetzt. Das Gemisch wird auf ca. 60° abgekühlt und hierauf gepulvertes  $K_2S_2O_7$  (125 g) in solchem Tempo einlaufen gelassen, daß die Temp. 60—70° beträgt. Darauf wird nach 8—10 Stdn. die Masse unter Turbinieren auf 60—70° erhalten. Dann wird mit 96%ig. A. wiederholt ausgekocht, aus welchem phenylschwefelsaures K in glänzenden Schuppen ausfällt. Es besitzt alle von BAUMANN beobachteten Eigenschaften; nur die Zersetzlichkeit an feuchter Luft konnte nicht konstatiert werden. Durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge K-Benzoeat auf 200—250°, Versetzen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus 50%ig. Alkohol wurde *Benzoesäurephenylester* erhalten. — Nach derselben Methode wurde aus  $\alpha$ -Naphthol, KOH u. Pyrosulfat  *$\alpha$ -naphthylschwefelsaures Kalium* erhalten; perlmutterglänzende Blättchen, swl. in k., ll. in h. A., sl. in W., unl. in organ. Solvenzien; durch Mineralsäuren Spaltung in Naphthol u.  $H_2SO_4$ ; F. 182°. — Nach dem Verf. von VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris 25. 49) gelang die Darst. der gesuchten Verbb. nur sehr schlecht. Gute Resultate wurden dagegen erhalten, als die vorgeschriebene Py-Menge vermehrt, an Stelle von  $CS_2$  Chloroform gewählt, und die Temp. herabgesetzt wurde. — *Phenylschwefelsaures K*; 100 Tle. Py in 500 Tln.  $CHCl_3$  werden unter Rühren u. Kühlen mit 60 Tln. Chlorsulfosäure versetzt (Temp. 45°). Nachdem die Hauptmenge gelöst ist, wird das Chloroform abdestilliert (im Vakuum unter 45°). Hierauf gibt man 80 Tle. konz., wss. KOH u. destilliert das Py im Vakuum ab. Nach Extraktion mit PAe. wird in sd. A. gel. — *Menthylschwefelsaures K*, erhalten nach derselben Methode aus Menthol etc.; feine, farblose, seidenglänzende Nadeln; F. (bei raschem Erhitzen) 190—198°; l. in k., sl. in h. A., wl. in Aceton, unl. in Chloroform und Ä., sl. in k. W. — *Bornylschwefelsaures K*, analog aus Borneol; sl. in



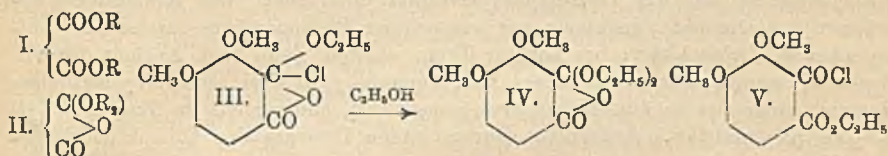
h. A., perlmutterglänzende Nadelchen aus A., Blättchen aus verd. A.; in W. weniger l. als das Mentholderivat. — *8-Oxychinolinschwefelsaures K* (I.); feine Nadeln aus A., die sich zu Flocken zusammenballen. — *Carbostyrilchwefelsaures K* (II.); schwach gelb; Löslichkeit, wie beim Mentholderivat. (Monatshefte f. Chemie 35. 635—42. Juni. [5/3.] Chem. Lab. K. K. Univ. Prag.)  
SCHÖNFELD.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die katalytische Spaltung der Benzoesäure*. Es wurde die Wrkg. verschiedener Katalysatoren auf die Dämpfe der Benzoesäure bei ca. 550° studiert. — Die Oxide des Ce und Zr, ebenso blaues Wolframoxyd, blaues Molybdänoxyd und BaO waren wirkungslos. — Die Spaltung in Benzol und  $CO_2$  erfolgt leicht unter dem Einfluß von reduziertem und fein verteiltem Cu, von CdO und metallischem Cd, von Titanoxyd und ZnO. In gleichem Sinne, aber weit langsamer verläuft die Spaltung durch Thorerde,  $Cr_2O_3$ , u.  $Al_2O_3$ ; der größte Teil der S. bleibt hier unangegriffen. — Die Zers. in  $CO_2$ , W. und Benzophenon tritt als Haupttrk. neben der B. von Bzl. u.  $CO_2$  ein unter der Einw. von  $Li_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  u. Manganoxydul. — Reduziertes Ni oder NiO ruft eine Zers.

in  $\text{CO}_2$  u. Bzl. hervor, wobei indessen das letztere unter B. von voluminöser Kohle in H u.  $\text{CO}_2$  zerlegt, und ein Teil der  $\text{CO}_2$  zu Methan reduziert wird. Das NiO wird hierbei sofort zu metallischem Ni reduziert. — Die Wrkg. des reduzierten Fe liegt zwischen derjenigen des Ni u. Cu; es erfolgt ein teilweiser Zerfall des gebildeten Bzl. in Kohle, H, KW-stoffe und *Diphenyl*. —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird zu metallischem Fe reduziert, welches dann wie oben reagiert; gleichzeitig entsteht aber *Phenol*. FeO verhält sich wie das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nur ist hier die B. von Phenol eine geringe. Diese B. von Phenol dürfte auf eine Oxydation der Benzoesäure zu Oxybenzoesäure und Zerfall der letzteren in Phenol u.  $\text{CO}_2$ -Zusatz zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 217—20. [20/7.\*])

DÜSTERBEHN.

Alfred Kirpal, *Über  $\psi$ -Ester von o-Dicarbonssäuren*. Von o-Dicarbonssäuren lassen sich normale (I.) und Pseudoester (II.) ableiten. Die Verss. des Vfs. zur Darst. von  $\psi$ -Estern gingen von den sauren Hemipinsäureestern aus. Es hat sich ergeben, daß Thionylchlorid auf Hemipinsäure- $\alpha$ -äthylester in analoger Weise einwirkt, wie auf o-Ketonsäuren (vgl. EGERER, MEYER, Monatshefte f. Chemie 34. 69; C. 1913. I. 1425) einwirkt; es entsteht ein  $\psi$ -Chlorid, welches mit A. in der Kälte einen  $\psi$ -Ester bildet (vgl. III. und IV.). — Hemipinsäure- $\alpha$ -äthylester- $\psi$ -chlorid entsteht durch Einw. von Thionylchlorid auf die Estersäure bei Zimmertemp.; in der Wärme bildet sich Hemipinsäureanhydrid; in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. bildet sich auch in der Wärme das Chlorid. Wird die alkoh. Lsg. des Chlorids nach einigem Stehen erwärmt, so scheidet sich auf Zusatz von W. quantitativ saurer Hemipinsäure- $\alpha$ -äthylester aus; mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bildet sich n. Diäthylester. Hemipinsäure- $\psi$ -diäthylester (IV.) zerfällt nämlich bei Einw. alkoh. HCl rasch in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\alpha$ -Ester. Die



leichte Beweglichkeit der einen Alkylgruppe im  $\psi$ -Ester äußert sich auch darin, daß dieselbe durch wss. HJ in der Kälte als  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  abgespalten wird, wss. HCl wirkt verseifend unter B. von  $\alpha$ -Ester und A. Zur Gewinnung des  $\psi$ -Esters muß man ihn daher rasch der Wrkg. der alkoh. HCl entziehen, durch Ausfällen mit W. Die alkoh., k. Lsg. des Pseudoesters ist unbegrenzt haltbar, durch Alkali wird er sofort in den Normalester verwandelt, indem unter der katalytischen Wrkg. des Alkalis Addition von A. an die Carbonylgruppe stattfindet; hierauf wird A. an anderer Stelle abgespalten. Der n. Diäthylester der Hemipinsäure vermag durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Ggw. von Alkali in den  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyl ester überzugehen; die Rk. erreicht hier bei der B. des gemischten Esters ihr Ende, da es sich um den Ester einer S. handelt, deren Carboxylgruppe durch 2 o-Substituenten räumlich behindert ist. Dieser Fall der sterischen Hinderung bildet eine Stütze der Hypothese WEGSCHEIDERS (Monatshefte f. Chemie 23. 360 und frühere). — Hemipinsäure- $\alpha$ -äthylester- $\psi$ -chlorid; flache Prismen aus  $\text{CCl}_4$ ; F.  $102^\circ$ . — Hemipinsäure- $\psi$ -diäthylester; aus A. und W. kurze Prismen, rhombische Tafeln aus PAe.; F.  $64^\circ$ , beim Kp. findet Umlagerung in Normalester (F.  $72^\circ$ ) statt. Mit  $\text{NaOCH}_3$  B. von n. Methyläthylester; glänzende Nadelchen aus A. und W.; F.  $88^\circ$ . — Hemipinsäure- $\beta$ -äthylesterchlorid, aus Thionylchlorid und Hemipinsäure- $\beta$ -äthylester bei Zimmertemp.; in der Wärme bildet sich Anhydrid; in reiner Form wurde das Chlorid nicht erhalten; es enthält Anhydrid und  $\psi$ -Chlorid des  $\alpha$ -Esters. Mit W. bildet das Chlorid den  $\beta$ -Äthylester, dann Hemipinsäure und  $\alpha$ -Ester. Diesem Chlorid

dürfte die Struktur eines normalen Säurechlorids zukommen (V.). Das Chlorid des  $\beta$ -Esters lagert sich bei Zimmertemp. allmählich in das  $\psi$ -Chlorid des  $\alpha$ -Esters um; Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel beschleunigt die Rk. (Monatshefte f. Chemie 35. 677—96. Juni. [5/3.] Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ. Prag.)

SCHÖNFELD.

W. Müller, *Terpen- und Riechstoffchemie. I.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete von Mai 1913 bis Juni 1914. (Vgl. C. 1913. II. 1574.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 95—112. 1/8.)

PFLÜCKE.

A. E. Tschitschibabin und O. J. Magidson, *Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Di- $\alpha$ -naphthylcarbinol.* Die Vff. bezwecken, die Frage nach der Möglichkeit der Darst. von Naphthalinderivaten mit zweiwertigem Kohlenstoffatom, d. h. in einfachsten Fällen, von *Dinaphthylmethylenen* aufzuklären und deren Polymerisation, Isomerisation und andere Umwandlungen zu untersuchen. Die von SCHMIDLIN und MASSINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2378; C. 1909. II. 365) beobachtete B. von *Dinaphthofluoren* bei der Reduktion von *Di- $\alpha$ -naphthylcarbinol* kann durch Isomerisation von Dinaphthylmethylen erklärt werden. Die genannten Autoren bezweckten ursprünglich eine Darst. von *Dinaphthylmethan*, das sie aber nicht erhalten konnten. Die hier vorliegende Arbeit zeigt nun, daß bei der genannten Rk. als Hauptprod. doch Dinaphthylmethan entsteht, und daß die B. des Dinaphthylfluorens als Nebenreaktion aufzufassen ist, die durch die wasserentziehende Wrkg. des entstandenen Chlorzinks verursacht wird. Die Vff. haben daher die Einw. anderer wasserentziehender Mittel, und zwar namentlich der Phosphorsäure, auf das Di- $\alpha$ -naphthylcarbinol untersucht. Bei vorsichtigem Erwärmen des Dinaphthylcarbinols mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht der entsprechende *Carbinoläther*; bei höherer Temp. entsteht dann nach Ansicht der Vff. durch Wasserabspaltung aus einem Mol. Dinaphthylcarbinol Dinaphthylmethylen, das sich einerseits zu *Dinaphthofluoren* isomerisiert, andererseits zu *Tetranaphthyläthylen* polymerisiert. Außerdem werden einige Derivate des Dinaphthofluorens beschrieben.

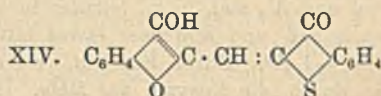
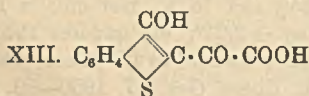
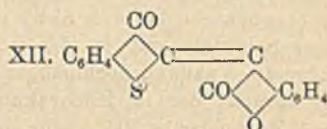
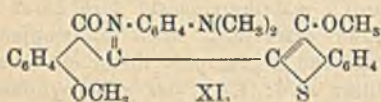
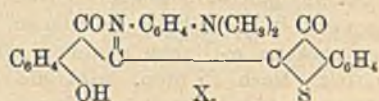
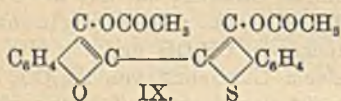
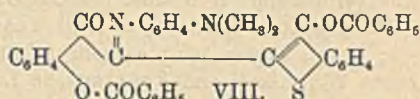
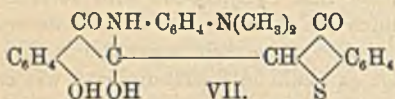
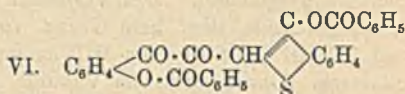
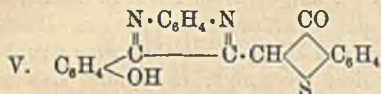
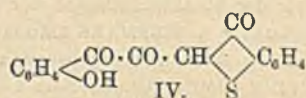
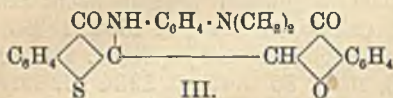
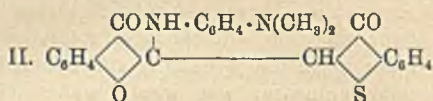
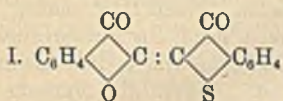
Experimenteller Teil. *Di- $\alpha$ -naphthylcarbinol.* Aus Ameisensäureisoamylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid. Krystallisiert aus Bzl. mit einem halben Mol. Krystallbenzol. F. (in zugeschmolzener Capillare) 139—140°. Dinaphthylcarbinol liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in Eg. Dinaphthofluoren, Tetranaphthyläthan und *Di- $\alpha$ -naphthylmethan*. Nadeln aus A., F. 109°. — *Di- $\alpha$ -naphthylcarbinoläther*,  $C_{42}H_{30}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot O \cdot CH(C_{10}H_7)_2$ . Aus Dinaphthylcarbinol beim Erwärmen mit krystallinischer Phosphorsäure bis 155°. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 246,5°, ll. in Chlf. und h. Bzl., zll. in h. A. und Ä., swl. in Lg. Intensiv blaugrün l. in konz.  $H_2SO_4$ . Beim Erhitzen mit krystallinischer Phosphorsäure bis auf 175° liefert Dinaphthylcarbinol nebeneinander folgende beiden Verbb. *Dinaphthofluoren* (entsteht auch aus Dinaphthylcarbinol und Bernsteinsäureanhydrid bei 170—190°). Blättchen aus Bzl., F. 234°. — *Tetranaphthyläthylen*,  $C_{42}H_{38} = (C_{10}H_7)_2C : C(C_{10}H_7)_2$ . Krystallinisches Pulver aus Bzl., Toluol oder aus Chlf. + Ä. Bräunt sich bei 280°, ohne zu schm. In zugeschmolzener Capillare: Bei ca. 280° Sinterung, 310—315° Grünfärbung. F. 322°, ll. in h. Bzl., Toluol und Chlf., swl. in Ä. und Lg. — *Di- $\alpha$ -naphthofluorenon*. Aus Dinaphthofluoren durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. oder mit Luftsauerstoff in Aceton bei Ggw. von alkoh. Alkali. Ziegelrote Krystalle aus Xylol, F. 269—270°. — *Di- $\alpha$ -naphthofluorenonol*,  $C_{21}H_{14}O$ . Aus Dinaphthofluorenon in A. beim Kochen mit Zinkpulver unter Einleiten von  $NH_3$ . Weiße Nadeln aus Xylol, F. 246,5°, zll. in h. Bzl., swl. in A., Ä. + Chlf., unl. in Lg. Intensiv grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Dinaphtho-*

fluorencarbonsäure,  $C_{12}H_{14}O_2 = (C_{10}H_6)_2CH \cdot COOH$ . Aus Dinaphthofluoren in Xylol mit Äthylmagnesiumbromid und  $CO_2$ . Tafeln aus Ä., F. 220—222° unter Zers. in Dinaphthofluoren und  $CO_2$ , ll. in h. Bzl. und Ä., wl. in Chlf. Weiße Nadeln mit 1 Mol. Essigsäure aus Eg. Die Salze sind äußerst unbeständig. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 168—77. 14/7. Moskau. Stadtuniv. Lab. f. organ. Chemie.) POSNER.

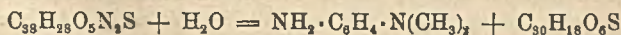
Emil Fischer, *Über die Struktur der beiden Methylglucoside und über ein drittes Methylglucosid*. Die Folgerungen von NEF bezüglich der verschiedenen Struktur von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylglucosid oder der beiden Glucosepentaacetate (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 403. 331; C. 1914. I. 1491) stehen mit folgenden Beobachtungen in Widerspruch: 1. Beide Glucosepentaacetate werden durch HCl oder HBr in dieselbe Acetochlor-, bezw. Acetobromglucose verwandelt. Nach NEF müßte außer der Abspaltung der endständigen Acetylgruppe auch noch ein Platzwechsel von Acetyl der  $\beta$ - in die  $\gamma$ -Stellung stattfinden beim Übergang von  $\alpha$ -Pentaacetat zur  $\beta$ -Acetobromglucose, was wenig wahrscheinlich ist. Gegen die NEFsche Auffassung der Strukturisomerie der Methylglucoside sprechen auch die Beobachtungen von SKRAUP u. KREMANN (Monatshefte f. Chemie 22. 1043; C. 1902. I. 180) über die B. von Acetonitroglucose aus  $\beta$ -Acetobromglucose und  $AgNO_3$  u. von PURDIE u. IRVINE (Journ. Chem. Soc. London 83. 1021; 85. 1049; C. 1904. II. 891) über Pentamethylglucosen. Zum Verlassen der vom Vf. aufgestellten Formeln der beiden Methylglucoside liegt kein Grund vor. Bei der Synthese des Vfs. aus Glucose und  $CH_3OH$  bei Ggw. von HCl entsteht neben den Methylglucosiden eine sirupöse Substanz. Durch Dest. im Vakuum wurde diese gereinigt; es handelt sich um eine Verbindung der Glucose mit  $CH_3OH$  von der Zus.  $C_7H_{14}O_6$ , sie wird vorläufig  $\gamma$ -Methylglucosid genannt; es liegt wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren vor; durch Säuren wird es sehr leicht hydrolysiert, übertrifft sogar Rohrzucker; gegen W., Alkali und FEHLINGSche Lsg. zeigt es ähnliche Beständigkeit, wie  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylglucosid; es hat wohl auch eine ähnliche Struktur, nur daß der Oxydring nicht in  $\gamma$ -Stellung geschlossen ist. — Darst. von  $\gamma$ -Methylglucosid. 20 g trockene  $\alpha$ -Glucose werden mit 400 g trockenem  $CH_3OH$  und 1% HCl geschüttelt. Nach 15 Stdn. wird die Fl. mit einem Überschuß von  $Ag_2CO_3$  geschüttelt und das Filtrat im Vakuum nicht über 40° eingedampft. Zuletzt wird in einer Stauf Flasche bis zum Sirup eingedampft.  $\gamma$ -Methylglucosid wird durch fünfmaliges Schütteln mit je 200 ccm Essigäther extrahiert. Nach Eindampfen der Auszüge im Vakuum, nochmaliger Extraktion und Eindampfen bleibt ein farbloser Sirup zurück, der im Hochvakuum destilliert wird;  $Kp_{0.3}$  des  $\gamma$ -Methylglucosids 200—215°; Ausbeute 30%; zähe, beim Erwärmen dünnflüssiger; sl. in W., Methylalkohol und A., zwl. in k., leichter in h. Essigäther, swl. in Ä., fast unl. in Pa.e.; schwach süß und hinterher etwas bitter;  $\alpha_D^{18} = -3,64^\circ$ ; ein anderes Präparat  $\alpha_D^{19} = -1,47^\circ$ . Durch Emulsin wird es nur sehr schwach hydrolysiert, ebenso wenig durch die Enzyme der Hefe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1980—89. 27/6. [28/5.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

K. Fries und E. Bartholomäus, II. Zur Kenntnis des 2-Thionaphthen-2-cumaronindigos. (Vergl. FRIES, HASSELBACH und SCHRÖDER, S. 782.) Um eine Antwort auf die Frage zu erhalten, wie der Eingriff des Alkalis auf den Oxindigo in erster Reaktionsstufe erfolgt, haben Vff. den 2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo (I.) mit zur Unters. herangezogen, der in ähnlicher Weise wie der Oxindigo durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Cumarandion-2-(p-dimethylaminoanil) (II.) erhalten wird. Dieser gemischte Indigo entsteht gleichfalls, wenn man Cumaranon auf Thionaphthenchinon-2-(p-dimethylaminoanil) einwirken läßt und die Additionsverb., welche identisch mit II. ist, durch Mineralsäuren spaltet. Da im letzteren

Falle eigentlich die isomere Verb. III. hätte entstehen müssen, so ist anzunehmen, daß die N-haltige Verb. gar kein Zwischenprod. bei der B. des Thionaphthen-cumaronindigos ist, daß dieser vielmehr zuerst entsteht und sich erst in zweiter Reaktionsstufe mit dem freigewordenen Amin verbindet. — Bei gemäßiger Einw. von Alkali auf den gemischten Indigo erhält man, ebenso beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, die Verb. IV., die sich auch synthetisch aus o-Oxybenzoylameisensäureäthylester und Oxythionaphthen darstellen läßt. Mit o-Phenylendiamin bildet die Verb. ein Chinoxalinderivat (V.), mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge ein Dibenzoat (VI.), welches auch auf einem anderen Wege (s. u.) erhalten werden kann. Beim Erhitzen der Verb. IV. auf ca. 180° oder beim Behandeln derselben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich der gemischte Indigo wieder zurück. Oxydation mittels



Ferricyankalium führt die Verb. in Thioindigo über. — Wie der Oxindigo, addiert auch der gemischte Indigo leicht primäre Amine; das Additionsprod. von p-Aminodimethylanilin besitzt die Formel II. Dieses Additionsprod. II. löst sich in Natronlauge, bildet ein Dinatriumsalz und ein Dibenzoat, C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, welches durch verd. SS. im Sinne der Gleichung:



gespalten wird. Die letztere Verb. C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S ist identisch mit dem obigen Dibenzoat VI. Bei der Einw. von Alkali auf die Verb. II. erfolgt demnach eine Aufspaltung des Cumaronringes an der Sauerstoffbrücke, das entstehende Spal-

tungsprod. VII. geht aber sofort unter Austritt von einem Mol. W. in ein Anil über, von dem sich das fragliche Dibenzoat,  $C_{38}H_{28}O_5N_2S$  (VIII.), ableitet.

Experimentelles. I. 2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo u. Derivate. Verb.  $C_{24}H_{20}O_5N_2S$  (II.), aus *Cumarandion-2-(p-dimethylaminoanil)* und *3-Oxythionaphthen* in sd. Toluollsg., rotbraune Nüdelehen aus Chlf. + A., F. 220° unter Zers. u. vorherigem Sintern, fast unl. in Bzn. u. Ä., swl. in A., wl. in Bzl., ll. in Chlf., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichgelber Farbe, wird durch diese S., ebenso durch konz. HCl in p-Aminodimethylanilin u. 2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo gespalten. Wie bereits oben erwähnt, entsteht die gleiche Verb. II. auch aus *Thionaphthenchinon-2-(p-dimethylaminoanil)* u. *3-Cumaranon* in sd. Toluollsg. — 2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo,  $C_{18}H_{14}O_5S$  (I.), aus der vorhergehenden Verb. und 15%ig. HCl bei 100°, rote Nadeln aus Eg., die einen schwachen gelblichgrünen Oberflächenglanz besitzen, in gepulvertem Zustande ziegelrot, F. 292° unter vorherigem (272°) Sintern, fast unl. in Bzn. und Ä., swl. in A. und Bzl., wl. in Eg., etwas leichter in Toluol, noch leichter in Xylol und Chlf. mit rötlichgelber Farbe, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tief grüner Farbe ohne Zers. In k. wss. Alkalilauge ist der gemischte Indigo fast unl., durch h. Lauge wird er, vor allem in Ggw. von A., allmählich unter Aufspaltung des Cumaranringes gel. In sd. Toluollsg. addiert der gemischte Indigo p-Aminodimethylanilin unter B. der Verb. II. — 3,3'-Diacetoxy-2,2'-(cumaronthionaphthen),  $C_{30}H_{24}O_8S$  (IX.), durch Reduktion des gemischten Indigos mit Zinkstaub in Ggw. von Essigsäureanhydrid, weiße Nadeln aus Eg., F. 193°, swl. in Bzn. und Ä., leichter in Eg., A., Bzl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tief grüner Farbe u. Rückbildung des Indigos. Die h. Eg.-Lsg. des Diacetats färbt sich auf Zusatz von wenig  $HNO_3$  rot und scheidet beim Erkalten den gemischten Indigo ab. — Verb.  $C_{22}H_{15}O_5NS$  (vgl. II.), aus dem gemischten Indigo und Anilin in sd. Toluollsg., derbe, rubinrote Krystalle aus A. oder Bzl. + Bzn., F. 170–173° unter Zers., ll. in Bzl., zl. in A. und Eg., wl. in Bzn., l. in Alkalilauge ohne Zers., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, sofort in Dunkelgrün übergehender Farbe und Rückbildung des Indigos. Auch durch konz. HCl wird Zers. in Anilin und den gemischten Indigo hervorgerufen.

II. Umwandlungsprodd. der Verb.  $C_{34}H_{20}O_5N_2S$ . Die Auflösung der Verb. in Natronlauge ist mit einer Aufspaltung des Cumaranringes verbunden. In freiem Zustande ließ sich die resultierende Verb. (X.) nicht erhalten.  $Na_2 \cdot C_{24}H_{20}O_5N_2S$ , derbe, braune Nadeln, sl. in A., wird durch W. hydrolysiert. — *Dimethylverb.*,  $C_{28}H_{24}O_5N_2S$  (XI.), aus der Verb.  $C_{24}H_{20}O_5N_2S$  und Dimethylsulfat in Ggw. von Alkali, derbe, rötlichgelbe Tüfelchen aus Bzl., F. 204° unter Zers., swl. in Bzn. und Ä., leichter in A. und Bzl., noch leichter in Eg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichgelber Farbe. — *Dibenzoat*,  $C_{38}H_{28}O_5N_2S$  (VIII.), aus der Verb.  $C_{24}H_{20}O_5N_2S$  und Benzoylchlorid in Ggw. von Alkali, ziegelrote, rhombische Kryställchen aus Bzl. + Bzn., F. 204,5°, swl. in Bzn. und Ä., leichter in A. und Eg., ll. in Bzl., ll. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die rasch in Dunkelgrün übergeht unter Rückbildung des gemischten Indigos. Beim Verreiben des in Eg. aufgeschlämmten Dibenzoats mit konz. HCl tritt Spaltung in p-Aminodimethylanilin und die Verb.  $C_{30}H_{18}O_5S$  ein. — *Verb.*  $C_{30}H_{18}O_5S$  (VI.), schwach gelb gefärbte Nadeln aus Eg. oder Bzl. + Bzn., F. 182°, ll. in Chlf., weniger in Bzl. u. Eg., swl. in Bzn. u. Ä. Wird durch konz.  $H_2SO_4$  erst violett, dann grau gefärbt und schließlich mit grüner Farbe unter Rückbildung des gemischten Indigos gel. Durch sd. Alkalilauge wird das Dibenzoat zu p-Aminodimethylanilin und der Verb.  $C_{18}H_{14}O_5S$  verseift. — *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_5S$  (IV.), erhalten aus der vorhergehenden Dibenzoatverb., ferner aus dem 2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder kurzes Erhitzen mit Eg.-HCl, ferner durch Kondensation von Oxybenzoylameisensäureäthylester mit 3-Oxythionaphthen in Ggw. von Na-Äthylat, bräunlichrote Nadeln aus Bzn., F. 169° unter vorherigem (166°) Sintern, sl. in Bzl. und Chlf.,

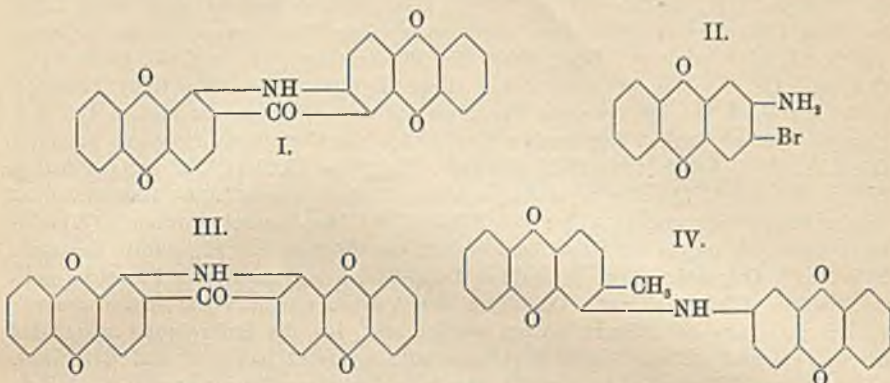
weniger in A. und Eg., zwl. in Bzn., geht bei ca. 187° unter Abspaltung von W. in den gemischten Indigo über, ebenso beim Lösen in konz.  $H_2SO_4$ , liefert bei längerem Erhitzen mit konz. HCl eine aus Eg. in farblosen Prismen vom F. 280° krystallisierende Verb. Beim Schütteln der sodaalkal. Lsg. mit Benzoylchlorid wird das Dibenzoat VI. zurückerhalten. Beim Stehen der alkal. Lsg. der Verb.  $C_{16}H_{10}O_4S$  an der Luft scheidet sich langsam *Thioindigo* ab, bei der Oxydation mittels Ferricyankalium erfolgt diese B. sofort. — *Chinoxalinderivat*,  $C_{22}H_{14}O_2N_2S$  (V.), aus der Verb.  $C_{16}H_{10}O_4S$  und o-Phenylendiamin, braunrote Nadeln aus Toluol, F. 263° unter Zers., swl. in Bzn. und Ä., wl. in A. und Bzl., leichter in Eg. und Toluol, l. in Alkalien mit roter, in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe ohne Zers.

Anhang. *2-Thionaphthen-3'-cumaronindigo*,  $C_{18}H_8O_3S$  (XII.), aus Cumaronindigo und 3-Oxythionaphthen in 80° h. Eg.-Lsg. in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$ , leuchtend rote Nadelchen aus Eg., F. 242°, swl. in Ä., Bzn. und A., wl. in Bzl., leichter in Eg. und Xylol, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelblichbrauner Farbe. Wird von wss. Alkalilauge nur langsam angegriffen, von h. alkoh. Lauge mit blutroter Farbe gel.; auf Zusatz von Essigsäure färbt sich die Lsg. gelb, auf Zusatz von konz. HCl scheidet sie den Indigo wieder ab. — *2-(3-Oxythionaphthenyl)-glyoxylsäure*,  $C_{10}H_6O_4S$  (XIII.), aus 3-Oxythionaphthen und Oxalsäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat, wasserfreie, orangerote Nadelchen aus Chlf., F. 173° unter Zers., swl. in Ä., Bzl. und Bzn., zll. in Chlf., ll. in Eg., ziehen an der Luft unter Gelbfärbung W. an, scheiden sich aus verd. A. in 1 Mol. W. enthaltenden, gelben Nadelchen ab. Die S. ist in konz.  $H_2SO_4$  ohne Zers. mit violetter Farbe l. K-Salz, gelbe, in W. swl. Nadeln. Äthylester,  $C_{12}H_{10}O_4S$ , gelbbraune Nadeln aus Bzn., F. 94°, fluorescieren in verd. Benzinlsg. stark grün. — Bei der Einw. von Anilin auf die S.  $C_{10}H_6O_4S$  entsteht das *Anil des 3-Oxythionaphthen-2-aldehyds*,  $C_{15}H_{11}ONS$ , bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 179°, wird durch Mineralsäuren in Anilin und den Aldehyd gespalten, der aber unter dem Einfluß der S. sofort in das Indogenid XIV. übergeht. Neben dem eben beschriebenen Anil entsteht bei der Einw. von Anilin auf die S.  $C_{10}H_6O_4S$  noch Oxanilid und *3-Keto-2,3-dihydrothionaphthenanil*,  $C_{14}H_{11}NS$ , derbe Krystalle aus PAe., F. 87°. Das Anil erhält man unmittelbar aus 3-Oxythionaphthen durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit überschüssigem Anilin. (LIEBIGS ANN. 405. 373—94. 30/6. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alfred Eckert und Ottokar Halla, *Zur Kenntnis der Diphthalylacridone*. *1-Amido-2-anthrachinoncarbonsäure* (5 g), *2-Chloranthrachinon*, *Na-Acetat* (4,8 g), CuCl (1 g) u. 30 ccm Nitrobenzol geben nach 15-stünd. Erhitzen, Filtrieren der Krystalle, Auskochen mit A. und Trennung von den anorganischen Beimengungen durch Behandeln mit W. und  $NH_4Cl$ -Lsg. das in rotbraunen Nadelchen krystallisierende *1,2,5,6-Diphthalylacridon* (I.); swl. in organischen Solvenzien; in konz.  $H_2SO_4$  rote Lsg.; gibt in krystallisiertem Zustande schwer eine Küpe; die aus der  $H_2SO_4$ -Lsg. mit W. gefällten amorphen Flocken geben jedoch leicht eine rotgelbe Küpe, die Baumwolle rotgelb anfärben. Beim Verhängen geht diese Farbe in blautichiges Violett über. — *2-Amino-3-bromanthrachinon* (II.). 10 g 1,3-Dibrom-2-anthrachinon, 70 g Pyridin, 1,5 g Eisenspäne und 4 g Eg. werden 5—6 Stdn. gekocht; nach dem Erkalten wird filtriert und aus Pyridin oder Nitrobenzol umkrystallisiert; schwer l. in A. u. Eg., ll. in h. Chlorbenzol, Nitrobenzol u. Pyridin (orange gelbe Blättchen); F. 307°. *Acetylverb.*, silberglänzende Blättchen, ll. in Chlor- und Nitrobenzol, wl. in Eg.; F. 259°. Durch Kondensation der Acetylverb. mit 1-Amino-2-anthrachinoncarbonsäure wurde ein dunkelbraunes Prod. erhalten, l. in  $H_2SO_4$  mit grüngelber Farbe. — *2-Benzalamino-3-bromanthrachinon*, erhalten durch Kochen von Amino-bromanthrachinon mit Benzaldehyd; hellgelbe Blättchen, swl. in A. und Eg., ll. in Nitrobenzol und Benzaldehyd; Kp. 174°. — Durch Kochen dieser Verb. (5 g) mit



Aminoanthrachinoncarbonsäure (4,5 g), 4 g Na-Acetat, 1 g CuCl und 30 g Nitrobenzol während 15 Stdn. erhält man (nach Verseifung) *4-Amino-1,2,5,6-Diphthalylacridon*, lockeres Pulver, Lsg. in  $H_2SO_4$  braungrün. Durch Diazotieren u. Kochen des Diazoniumsalzes in A. erhält man *3,4,6,7-Diphthalylacridon* (III.); die Verb.



wurde auch erhalten durch 15-stünd. Kochen von *Aminoanthroesthure, 1-Chloranthrachinon*, CuCl und Na-Acetat in Nitrobenzol; kupferfarbene Nadelchen mit blauem Oberflächenschimmer; Lsg. in  $H_2SO_4$  gelbgrün; swl.; in krystallisiertem Zustande keine Küpe; er muß aus der  $H_2SO_4$ -Lsg. mit W. gefällt werden; Küpe bläulich rot; Baumwolle wird violett angefarbt. — *2-Methyl-1,2'-dianthrimid* (IV.), erhalten durch 15-stünd. Kochen von *1-Amino-2-methylantrachinon, 2-Chloranthrachinon*, Na-Acetat, CuCl und Nitrobenzol; wl. in Eg., ll. in Chlor- und Nitrobenzol (rote Nadeln), in konz.  $H_2SO_4$  grün, beim Erhitzen rot l. Mit Bleioxyd und Kali geschmolzen, erhält man aus Nitrobenzol rehbraune Schüppchen; wl. in Eg., ll. in h. Chlor- und Nitrobenzol; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelbbraun; die Substanz ist demnach mit 1,2,5,6-Diphthalylacridon nicht identisch. (Monatshefte f. Chemie 35. 755—63. Juni. [19/3.] Chem. Lab. K. K. Deutsche Univ. Prag.) SCHÖNFELD.

Vittorio Pavesi, *Neue Bemerkungen über das Aporein und seine Salze*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 37. I. 629; C. 1907. II. 820 u. 1914. I. 165.) Es wurde gefunden, daß die bisherige Methode der Isolierung durch Extraktion des mit gelöschten Kalk behandelten und an der Luft getrockneten Materiales unzweckmäßig ist, da dabei ein Teils des Alkaloides zerstört wird. Bessere Ausbeute liefert die direkte Extraktion des feuchten, zerkleinerten Materials mit A. Das so erhaltene Rohprod. stellt eine harzige, zuerst weiche, dann aber erhärtende M. dar von einem eigentümlichen Geruche, der an Tabak erinnert. Als einziges Mittel, das Alkaloid kristallinisch zu erhalten, erwies sich Übersättigung der Lsg. in PAe. in der Wärme am Rückflußkühler, doch waren die Ausbeuten sehr wechselnd und vom Zufall abhängig, die genauen Bedingungen für das Optimum konnten noch nicht ermittelt werden. Das Alkaloid wird so in backsteinartigen Formen (sotto forma di mattoni) von kristallinischer Struktur oder auch in Form von wohl ausgebildeten Prismen, die von einem Zentrum ausstrahlen, erhalten. Die Krystalle geben scharf dieselben Alkaloidrkk., die bisher mit dem Chlorhydrat erhalten wurden. Die Analyse ergab für die Zus. die Formel  $C_{18}H_{16}O_2N$ , die auch durch kryoskopische Best. des Mol.-Gew. in Bzl. bestätigt wurde. Die Krystalle, farblos bis höchstens schwach gelbgrünlich gefärbt, schm. bei  $88-89^\circ$  zu einer gelbgrün fluoreszierenden Fl., die bei Temp. über  $225^\circ$  infolge Oxydation an der Luft sich schwärzt, in einem in-

differenten Gase aber unverändert sich noch höher erhitzen läßt und wahrscheinlich auch destillierbar ist. Das kristallisierte Aporein ist ll. in Bzl., Xylol,  $\text{CS}_2$ , Chlf., Bromoform, Aceton, Essigester, gut l. in absol. Ä., A., Methylalkohol, Amylalkohol und Isobutylalkohol, wl. in Bzn., Lg., weniger l. in PAc., Löslichkeit in sd. PAc. ca. 11%, bei 15–20° ca. 3,5%. Das geschm. Aporein und seine Lsgg. in vielen Lösungsmitteln besitzen eine ausgeprägte Fluoresceuz, die an diejenige der Chininsalze erinnert. Doch fehlt die Fluoresceuz ganz in Chlf., Bromoform,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ . Vielleicht wird durch diese Halogen-, bzw. S-haltigen Lösungsmittel die Verb. in eine instabile Form, welche keine Fluoresceuz mehr zeigt, umgelagert, wie es ähnlich KEHRMANN hinsichtlich des Verhaltens des Arols annahm. Die Lsg. in A. reagiert deutlich alkalisch.  $[\alpha]_D^{15} = 75,19$  (2,0727 g Substanz in 25 ccm A. von 95%). Die kristallographische Unters. durch LUIGI BRUGNATELLI ergab: monoklines System,  $a : b : c = 2,219 : 1 : 3,03$  beobachtete Formen u. Winkelmessungen, die wegen der Unvollkommenheit der Flächen nur angenährte Resultate lieferten, s. Original; starke u. positive Doppelbrechung, deutlicher Pleochroismus.

Salze. Chlorhydrat. Da bisher das Aporein nur in Form seiner mineral-sauren Salze aus der Pflanze isoliert worden war, lag die Befürchtung nahe, daß die S. vielleicht auf das Alkaloid verändernd eingewirkt habe, so daß das bisher beschriebene Chlorhydrat gar nicht ein Salz des eigentlichen Aporeins, sondern vielmehr das Salz einer anderen Base wäre, die aus dem ursprünglichen Alkaloid durch Einw. der Mineralsäure entstanden wäre. Deshalb wurde das durch A.-Extraktion aus der Pflanze gewonnene kristallisierte Aporein in verd. HCl heiß gel., die beim Abkühlen sich abscheidenden perlmutterglänzenden Schuppen nochmals in W. gel., mit Soda behandelt und mit Ä. aufgenommen. Es resultierte wieder das bekannte amorphe Alkaloid, das beim Reinigen in PAc. die eingangs beschriebenen Krystalle vom F. 88–89° lieferte. Damit ist also bewiesen, daß durch die Einw. der HCl weder eine molekulare Umlagerung, noch eine merkliche Veränderung des Aporeins eintritt. — Beim Behandeln der wss. Lsg. des Acetats mit NaBr scheidet sich das in W. wl. Bromhydrat ab, gelbliche Schuppen aus W., beginnt oberhalb 190° sich zu verändern, wird oberhalb 210° grünlichschwarz und schmilzt bei etwas höherer Temp. unter Zers. — Jodhydrat, scheidet sich zuerst amorph ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus W. schwach gelbgrünlich gefärbte Schuppen, beginnt bei 200–210° sich zu verändern und schm. bei 250–255° zu einer olivgrünen Fl. — Neutrales Sulfat, gelbliche verfilzte M. aus W., wird bei 70–75° durchscheinend, oberhalb 100° opak und bei 200 bis 220° bräunlichschwarz; wird an der Luft u. im Licht rasch zers. unter Umwandlung in ein rotbraunes Pulver, auch die Lsgg. verändern sich rasch und nehmen eine dunkelbraune Farbe an unter partieller Zers. des Alkaloids. — Nitrat, dendriten- oder sternförmig angeordnete dünne Nadeln aus W., beginnt bei 200° sich zu verändern, nimmt bei 220° eine dunkelolivgrüne Farbe an und schm. bei 240° zu einer schwärzlichen Fl.

Acetat, zeigt im Gegensatz zu den Angaben der ersten Mitteilung kein Krystallisationsbestreben und wird als harzige, amorphe M. beim Verdunsten der wss. oder alkoh. Lsg. erhalten. — Saures Oxalat, wechselnd gruppierte Tafeln mit gut ausgebildeten Winkeln aus A., F. 89–90° zu einer fast farblosen Fl., zl., besonders in der Wärme, in A. und W. — Saures Malat. Prismen aus A. und aus W., färbt sich gegen 180° deutlich gelb und schm. bei 198° unter schwacher Braunfärbung und Gasent., swl. in W. — Saures Tartrat. Nadeln aus der alkoh. Lsg., Tafeln aus A., wird bei 175° gelb und schm. bei 190° unter Zers. und Gasentw. Saures Citrat,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{A}_2$ , sternförmig gruppierte Nadeln, F. 81–82° zu einer klaren Fl. — Benzoat, harzige M. aus der alkoh. Lsg., wl. in W., viel leichter l. in Ä. und  $\bar{\text{A}}$ ., zeigt aber keine Neigung, aus diesen Lösungsmitteln zu

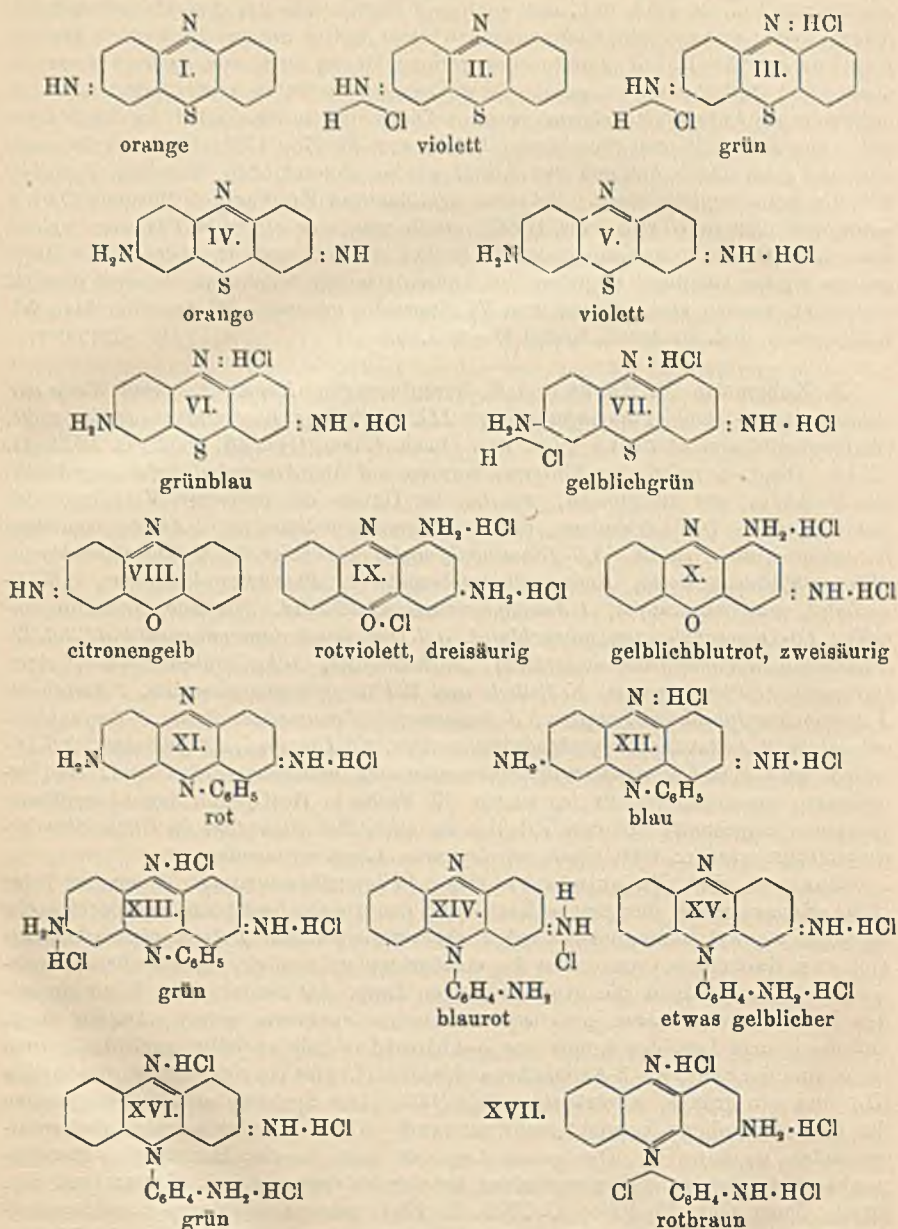
krystallisieren. — Salicylat (Salicitato?), harzige, nicht krystallisierbare M., II. in A., weniger in W.

Von dem Rohprod. der ersten Extraktionen von *Papaver dubium* ist immer ein kleiner Teil in PAe. unl., der analoge Farbkrk. wie das Aporein selber gibt, jedoch wegen seiner geringen Menge noch nicht weiter untersucht werden konnte. Aus dem in PAe. l. Teil konnte eine geringe Menge einer von Aporein verschiedenen Base isoliert werden, welche in weißen Agglomeraten krystallisiert u. durch mechanisches Aussuchen getrennt wurde. Diese sind in PAe. selbst in der Wärme swl.; aus A. erhält man rhombische Tafeln vom F. 176—178°; löst sich in verd. HCl und gibt, durch Zufügen von Alkali wieder abgetrennt, dieselben Farbkrk. wie die ursprüngliche Base. Mit dem modifizierten KOBERSCHEN Reagens (0,01 g Trioxymethylen in 10 ccn konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erhält man eine olivgelbe Färbung, welche dann über Olivgrün in Gelb übergeht, wobei ein Nd. ausfällt. Diese neue Base, welche als ein ständiger Begleiter des Aporeins in der Milch von *Papaver dubium* angesehen werden kann, wurde vom Vf. *Aporeidin* genannt. (Gazz. chim. ital. 44. I. 398—405. 18/4. Piacenza. Erstes Chem. Lab.) CZENSNY.

F. Kehrman, E. Havas und E. Grandmougin, *Konstitution und Farbe der Azin-, Azoxin- und Thiazinfarbstoffe. III. Mitteilung über Chinonimidfarbstoffe.* (Mitbearbeitet von Speitel.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2802; C. 1913. II. 1761.) Die l. c. referierten Unterss. wurden auf die *Azoxinfarbstoffe* ausgedehnt. Die Methodik war die gleiche, wie bei der Unters. des optischen Verhaltens der Azinfarbstoffe. Die Ergebnisse, die bei *Phenazthioniumsulfat*, *1-Aminophenazthioniumchlorid* und *-sulfat*, *3,6-Diaminophenazthioniumchlorid*, *Methylenblausulfat*, *Nitromethylenblausulfat*, *Aminomethylenblausulfat*, *Phenazoxoniumsulfat*, *3,6-Dimethylphenazoxoniumsulfat*, *1-Aminophenazoxoniumchlorid*, *3-Aminophenazoxoniumsulfat*, *1,3-Diaminophenazoxoniumchlorid*, *3,6-Diaminophenazoxoniumchlorid*, *3,6-Tetramethyldiaminophenazoxoniumchlorid*, *Phenazinbase*, *3-Aminophenazinbase*, *Aposafraninbase*, *Phenazinsalze*, *N-Methyl- und N-Phenylphenazoniumsalze*, *1-Amino- u. 3-Aminophenylphenazoniumsalzen*, *3-Aminomethylphenazoniumsalzen*, *3-Aminophenazinsalzen*, *3-Acetaminophenylphenazoniumsalzen*, *3,6-Diamino-, 1,3-Diamino-, 2,6-Diamino- und 2,13-Diaminophenylphenazoniumsalzen* erhalten worden sind, sind tabellarisch zusammengestellt (es wurde die Farbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und das Absorptionsspektrum festgestellt). In den Tabellen ist auch die *Absorption im Ultraviolett* berücksichtigt worden; statt alkoh. wurden wss. Lsgg. verwendet.

Spektren der Thiazinfarbstoffe. *Phenazthioniumsalze* geben in jeder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration die gleiche Farbe und das gleiche Spektrum, das durch sechs deutliche u. zwei undeutliche Banden charakterisiert ist. *1-Aminophenazthionium* gibt zwei Salzreihen, von denen die einsäurigen grünen ein eigentliches Spektrum zeigen, während die grünlichorange Lsgg. der zweiseurigen Salze ein mit den Phenazthioniumsalzen praktisch identisches Spektrum geben. Daraus folgt, daß die orange Lsg. des Amins nur o-chinoides Salz enthält; auch die grünen Lsgg. sind o-chinoid. *3-Aminophenazthionium* (I.) gibt ein rotviolett, einsäuriges (II.) und ein grünes, zweiseuriges Salz (III.). Die Spektren sind mit denjenigen der Phenazthioniumsalze nicht mehr verwandt. Die Salze des 3-Amins sind wahrscheinlich p-chinoid. Die grüne Lsg. ist wohl in der Hauptsache ebenfalls p-chinoid. Auch die Farbvertiefung bei der Salzbildung (vgl. KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3036; C. 1913. II. 1967) stimmt mit der p-chinoiden Auffassung überein. Die Spektren der drei dichroitischen Salzreihen des *1,3-Diaminderivats* lassen schließen, daß das einsäurige *1,3-Diamin* ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von o- und p-chinoidem Salz ist. Das *3,6-Diamin*, das *Lauthsche Violett*, hat p-chinoide Konstitution; dies steht auch im Einklang mit

dem Gesetze der Farbvertiefung bei Salzbildung chromophorer ungesättigter Gruppen (vergl. Formeln IV.—VII.). Das *Methylenblau* erweist sich optisch als ein normales methyliertes LAUTH'Sches Violett.



Spektra der Azoxinfarbstoffe. *1-Aminophenazoxonium* bildet ein gelblichgrünes, einsäuriges und ein rotviolettes, zweisäuriges Salz; in beiden Lsgg. ist das 1-Amin o-chinoid. — *3-Aminophenazoxonium* (VIII.) zeigt Analogie mit

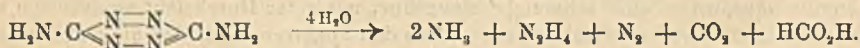
3-Aminophenazthionium; gibt gelblichblutrotes, einsäuriges und olivengrünes, zweisäuriges Salz, letzteres mit roter Durchsicht. Die Base und die Salze sind p-chinoid. Das 1,3-Diamin gibt ein grünlichorange gelbes, einsäuriges und ein kirschrotes Salz. Die kirschrote Nuance kommt dadurch zustande, daß ein Gemisch des dreisäurigen o-chinoiden (IX.) mit zweisäurigem p-chinoidem (X.) Salz vorliegt. Das 3,6-Diamin gibt deutlich drei Salzreihen, eine violette, stark rot fluoreszierende, einsäurige, eine schmutzig blaugüne, mit roter Durchsicht zweisäurige u. eine trübdunkelkirschrote mehrsäurige. Aus den Spektren folgt, daß die einsäurigen Salze o-chinoid, während die zwei- und mehrsäurigen Gemische aus o- und p-chinoiden Salzen vorstellen.

Spektren der Azinfarbstoffe. *Phenazin*, *Methyl- und Phenylphenazonium* geben gelbe einsäurige und braunrote zweisäurige Salze; sie sind o-chinoid. Die drei Salzreihen des 1-Aminophenylphenazonium (blaugüne einsäurige, gelbe zweisäurige und rotbraune dreisäurige) sind nach der spektroskopischen Untersuchung o-chinoid. — *Aposafrafin* (3-Aminophenylphenazonium): dreisäurige Salze, rotbraun, sind o-chinoid; die zweisäurigen, grün, wahrscheinlich ein Gemisch der p-chinoiden mit wenig o-chinoider Form; für die einsäurigen roten Salze ergibt sich die p-chinoide Konstitution. — *Phenosafrafin* (3,6-Diaminophenylphenazonium): einsäurige Salze rot, zweisäurige blau, dreisäurige grün, viersäurige rotbraun. Die Einführung der symmetrisch gestellten Aminogruppe in das Mol. der einsäurigen Aposafrafinisalze wirkt also farbaufhellend. Für die ersten drei Salzreihen ergeben sich die Formeln XI.—XIII.; das viersäurige Salz ist o-chinoid. Die olivengrünen einsäurigen und die roten zweisäurigen Salze des 1,3-Diamins sind ihren Spektren nach p-chinoid; die dreisäurigen goldgelben und die viersäurigen braunroten Salze sind o-chinoid. Die grünlichblauen einsäurigen, die blauroten zweisäurigen und die grünen dreisäurigen Salze des 2,6-Diamins sind p-chinoid; die braunroten viersäurigen Salze sind o-chinoid. Für die vier Salzreihen des 3,11-Diamins ergeben sich die Formeln XIV.—XVII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1881 bis 1903. 13/6. [23/5.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.; Mülhausen i/E. Organ. Lab. der Höheren Chemieschule.) SCHÖNFELD.

F. Kehrman, *Einige Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der in den Tabellen der III. Mitteilung von Kehrman, Havas und Grandmougin angeführten Verbindungen.* (Mitbearbeitet von Diserens.) (Vgl. vorst. Ref.) 1-Aminophenazthionium, in mit  $H_2SO_4$  deutlich angesäuertem Eiswasser erhält man eine grüne Lsg.; das Chlorid gibt, in eiskalte reine  $H_2SO_4$  eingetragen, nach Abblasen von HCl und Verd. mit Eis eine orangefarbene Lsg.; nach Zusatz von viel Eiswasser tritt die grüne Farbe auf. — 3-Aminophenazthioniumsulfat: das Chlorid wird in k. W. gel., mit Ä. überschichtet, mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. versetzt, mit Ä. ausgeschüttelt und durch tropfenweisen Zusatz verd. äth.  $H_2SO_4$  das Sulfat gefällt. Bei der Einw. von konzentrierter HCl auf 3-Aminophenazthionium (mitbearbeitet von I. Francez) findet nicht Umlagerung (vgl. PUMMERER u. GASZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2310 und 47. 1500; C. 1913. II. 1058; 1914. I. 2175), sondern Reduktion statt; erwärmt man die rote Lsg. des 3-Aminophenazthioniums in konz. HCl auf dem Wasserbade, so entfärbt sich diese unter Ausscheidung eines hellgrauen, krystallinischen Nd. von Aminochlorthiophenylaminchlorhydrat. Durch Oxydation der h. wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  u. Ausfällen mit NaCl erhält man das Kernchloridivat des 3-Aminophenazthioniums. — Phenazoxonium- und Dimethylphenazoxoniumsulfate erhält man durch kurzes Erwärmen der betreffenden Azoxine mit etwas reiner konz.  $H_2SO_4$ , bis die anfangs blauviolette Farbe in Rotviolett (Phenazoxin), resp. die blaue Farbe in Blauviolett (Dimethylphenazoxin) übergegangen ist. — 3-Aminophenazoxoniumsulfat wird genau wie das Thioniumsalz dargestellt; gelblichrotes,

krystallinisches Pulver, ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2156—59. 11/7. [17/6.] Lausanne. Organ. Lab. Univ.) SCHÖNFELD.

G. Ponzio und C. Gastaldi, *Über symmetrisches Diaminotetrazin*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung, s. S. 717.) Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  erleidet das symm. Diaminotetrazin eine Spaltung nach dem folgenden Schema:



Das Diaminotetrazin verhält sich also anders als die übrigen Glieder der Gruppe, von denen z. B. das symm. Diphenyltetrazin nach PINNER (vgl. LIEBIGS Ann. 297. 264) bei der Hydrolyse in  $N_2$  und Benzaldehydbenzoylhydrazon zerfällt. Jedoch erleidet die oben erwähnte Hydrolyse nur ein kleiner Teil der Verb., da das bei der Rk. entstehende Hydrazin seinerseits reduzierend auf noch unverändertes Diaminotetrazin einwirkt und dieses unter Umwandlung in N-v-Dihydro-C-diaminotetrazin und Sprengung des Tetrazinringes in Aminoguanidin, Ameisensäure und Ammoniak überführt (s. Mitteilung II, l. c.). Diese erste Phase der Rk. tritt ein, wenn die Fl. völlig entfärbt ist, aber bevor sie noch ins Kochen gekommen ist. Führt man dann mit dem Erhitzen fort, so wird das entstandene Aminoguanidin nunmehr hydrolysiert zu  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Hydrazin (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 270. 31). Das bei der Hydrolyse des Diaminotetrazins in der Reaktionsfl. angetroffene Hydrazin entstammt also nicht diesem direkt, sondern dem intermediär gebildeten Aminoguanidin. Eine Folge der eben geschilderten Hydrolyse ist es auch, daß man die Salze des Diaminotetrazins nicht mit W. erwärmen darf, weil man sonst die entsprechenden Salze des Aminoguanidins erhält.

Experimenteller Teil. Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$ . Verwendet wurde S. und Base in äquimolekularen Mengen. In der Kälte fällt alsbald das wl., gelbbraune Sulfat aus, beim Erwärmen geht dieses in Lsg., und aus der orangegelben Lsg. entwickeln sich Gasblasen ( $N + CO_2$ ), wobei die Fl. immer heller wird. Sobald sie ins Kochen gekommen ist, ist die Fl. farblos geworden. Aus der Menge des entwickelten Gases ersieht man, das etwa der zehnte Teil des Diaminotetrazins in der eingangs erwähnten Weise hydrolysiert worden ist. In der farblosen Lsg. konnten nicht einmal Spuren von Hydrazin (mit Benzaldehyd) nachgewiesen werden. Fügt man Benzaldehyd und  $HNO_3$  hinzu, so scheidet sich das Nitrat des Benzalaminoguanidins ab; da indessen dieses Salz zl. in W. ist, wendet man zum Nachweis besser das erheblich weniger lösliche *o*-Nitrobenzalaminoguanidinnitrat,  $C_8H_5O_2N_5 \cdot HNO_3$ , gelbliche Prismen aus sd. W., F. 251° unter Zers., an. Erhitzt man das Aminoguanidin mit verd.  $H_2SO_4$  einige Zeit am Rückflußkühler, bis die Gasentw. vollständig aufgehört hat, so krystallisiert aus der erkalteten Reaktionsfl. Hydrazinsulfat aus, und in der Mutterlauge ist  $NH_3$  vorhanden. — Hydrolyse mit verd. HCl. Man kann direkt vom Chlorhydrat ausgehen, dessen in der Kälte orangefarbene Lsg. sich beim Erwärmen rasch unter Entw. von  $N_2$  und  $CO_2$  entfärbt, noch bevor die Lsg. ins Kochen gekommen ist. In der farblosen Lsg. ist auch hier kein Hydrazin nachzuweisen, sondern nur Aminoguanidin u.  $NH_4Cl$ . D. h. also, die Rk. verläuft mit verd. HCl vollkommen analog derjenigen mit verd.  $H_2SO_4$ . (Gazz. chim. ital. 44. I. 277—82. 18/3. Sassari. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

### Physiologische Chemie.

T. F. Hanausek, *Über ein neues Vorkommen der „Inklusion“ in dem Blatte von Pistacia lentiscus L., nebst Bemerkungen über den anatomischen Bau dieses*

*Blattes.* Mit Ausnahme derjenigen Zellen des Mesophylls, die Ca-Oxalat enthalten, führen alle übrigen Zellen des *Lentiscus*blattes Inklusen; diese werden in  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün bis schwarz, in  $\text{KOH}$  blaßviolett, beim Erwärmen mit brauner Farbe gel., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Teil l., mit Vanillin-HCl Rotfärbung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 117—22. 26/3. [11/2.])  
SCHÖNFELD.

**T. F. Hanausek,** *Nachträgliche Ergänzung zu dem Aufsatz: „Über ein neues Vorkommen der Inklusen usw.“.* Ergänzung der in der vorstehend referierten Arbeit enthaltenen Literaturangaben. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 253—54. 28/5.)  
SCHÖNFELD.

**A. Zimmermann,** *Die Steigerung des Milchsafteergusses bei Manihot Glaziovii infolge des Abschälens und Abkratzens der äußeren Borkenschichten.* Vf. berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, daß ebenso wie bei *Hevea* (vgl. FICKENDEY, DRP. 265937) bei *Manihot Glaziovii* der Milchsafteerguß durch das Abkratzen der äußeren Borkenschicht der Stämme bedeutend gesteigert werden kann. Dieses Abkratzen ist auch bei beliebig alten und viel gezapften Bäumen leicht ausführbar und erleichtert auch das Absammeln des Kautschuks. (Der Pflanze 10. 180—88. April.)  
ALEXANDER.

**Th. M. Porodko,** *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen. VII. Der relative chemotrope Wirkungswert von Schwermetallsalzen für Keimwurzeln von *Lupinus albus*.* (Vgl. S. 792.) Analoge, mit Schwermetallsalzen ausgeführte Verss. ergaben folgende Schlüsse: Sämtliche geprüfte Salze sind unfähig, die positive Krümmungsreaktion zu induzieren, wohl aber die negative. Die krümmende Wrkg. dieser Salze ist bedeutend stärker, als die der Alkali- und Erdalkalisalze. Bei Uranyl-salzen in der Konzentration  $0,0002\text{ n}$ — $0,002\text{ n}$  ist das Anion auf den krümmenden Effekt des Kations ohne Wrkg. Die Wertigkeit der Kationen ist auf die krümmende Wrkg. des Salzes ohne Einfluß. Es folgt daraus, daß es sich bei der negativchemotropen Reizung um Fällung der hydrophilen Kolloide handelt. Nach steigender negativchemotroper Wrkg. geordnet, erhält man folgende Kationenreihe: Cs, Rb, K, Li, Na, Ca, Ba, Ni, Sr, Mn,  $\text{Fe}^{+++}$ , Mg, Cd,  $\text{Fe}^{++}$ , Co, Cu, Zn, Th, Ag, Al, Hg,  $\text{UO}_2$ . Diese Reihenfolge stimmt im großen ganzen mit derjenigen für die elektrolytischen Lösungsdrücke überein. Der chemotrope Wirkungswert eines Kations hängt nicht bloß von seinem elektrolytischen Lösungsdruck, sondern auch von seinem jeweiligen emulsoidfüllenden Vermögen ab. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 271—75. 28/5. [13/4.] Odessa. Botan. Univ.-Lab.)  
SCHÖNFELD.

**Th. M. Porodko,** *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen. VIII. Bedingungen der chemotropen Krümmungsreaktion bei den Pflanzenwurzeln.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Mit *Lupinus*wurzeln (Reizstoff: Na-Citrat) ausgeführte Verss. ergaben folgendes: Die positive, chemotrope Empfindlichkeit der Wurzeln ist ganz vorwiegend am 1. mm der Spitze lokalisiert. Von da aus nimmt die Empfindlichkeit basalwärts rasch ab, so daß sie am 3. mm nicht mehr zu konstatieren ist. Die negative, chemotrope Empfindlichkeit hat am 1. mm der Spitze ihr Maximum. Für den Eintritt der positiven, chemotropen Wurzelkrümmung ist die Menge der chemischen Energie maßgebend (Prod. aus Konzentration und Reizungsdauer = konst.). (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 275—82. 28/5. [13/4.])  
SCHÖNFELD.

**Georg Harrison Shull,** *Über die Vererbung der Blattfarbe bei *Melandrium*.* Die Anwesenheit der von BAUR nachgewiesenen Erbinheit Z, die für die *Chlorophyllbildung* notwendig ist, wurde durch die Unters. mehrerer Rassen von *Melandrium* bestätigt. Die Best. des Allo- und *Neochlorophyllgehaltes* der verschiedenen

Melandriumsippen wurde von MARCHLEWSKI ausgeführt; die Resultate zeigen, daß das Verhältnis von Allo- zu Neochlorophyll in allen untersuchten Blättern konstant ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 40—80. 25/3. [15/1.]) SCHÖNFELD.

C. **Acqua**, *Der Einfluß des Radiums auf die Frühjahrsentwicklung der Eier des Seidenwurms.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 594; C. 1914. I. 479). Das Radium wirkt hemmend auf die Entw. Die Wrkg. ist um so stärker, je entfernter der Samen noch vom Zeitpunkt des Aufbrechens ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 976—80. 21/6.) BYK.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. **Vuk**, *Über Nickelkochgeschirre.* Zur Klärung von Widersprüchen bei Angaben über die Löslichkeit von Ni in verd. Essigsäure ließ Vf. in Gefäßen aus verschiedenen Ni-Sorten auf sd. Wasserbade je 700 ccm 5%ig. Essigsäure in jedem Falle auf dieselbe Oberfläche (16800 qmm) 2½ Stdn. lang einwirken. Auf diese Weise wurden gel. auf 1 qdm:

	Nickel		Nickel
gewalztes Nickel . . .	15,5—16,9 mg	gezogenes Nickel . . .	33,1—39,0 mg
gegossenes Nickel . . .	25,5—28,8 „	Berndorfer „Rein-	
elektrolytisches Nickel .	30,6—30,8 „	nickel“ . . . . .	61,4—65,4 „

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 103—4. 15/7. [1/5.] Budapest.) RÜHLE.

A. **Rinck**, *Über die Brauchbarkeit massiver Zinkrohre für Wasserleitungszwecke.* Die Unterss. ergaben, daß die massiven Zinkrohre zu gedachtem Zweck als hygienisch vollkommen einwandfrei bezeichnet werden können; bei längerer Einw. bildet gewöhnliches W. einen Überzug von basischem Carbonat auf dem Rohre, so daß die Löslichkeit des Zinks in W. wesentlich herabgeht; sie beträgt nach einem Jahre selbst bei längerem Stehen des W. im Rohre etwa 2—3 mg in 1 l W. mittlerer Härte mit einem Gehalt an CO<sub>2</sub> von 4—6 mg. Ein Gehalt von 7—8 mg Zink in 1 l W. ist selbst bei länger fortgesetztem Genuß solchen W. nach einem Gutachten der Kgl. Versuchs- u. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung vom 15/4. 1911 noch nicht als schädlich anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 99—103. 15/7. [14/5.] Cottbus. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

Hugo **Kühl**, *Über eine Bleivergiftungsgefahr.* Der Vf. bespricht die Gefahren der Bleivergiftung u. empfiehlt für den Verkehr mit Blei schärfere Bestimmungen, als die vom Reichsgesetz vorgeschriebenen. (Pharm. Zentralhalle 55. 712—13. 30/7.)

SCHÖNFELD.

P. **Berg** und J. **Angerhausen**, *Das Unverseifbare des Sheafettes und seine Beziehung zu dem Unverseifbaren des Mowrahfettes* (vgl. S. 257). Zu den Unterss. dienten ein gereinigtes Sheafett (I.), ein rohes (II.) u. ein selbst aus Sheasamen mit Ä. ausgezogenes Fett (III.). Beim Verseifen bildet sich keine klare Lsg.; der sich abscheidende, in A. unl. Körper ist optisch-inaktiv und schwer in Ä. l. Er wird am besten gewonnen, indem man das Fett ohne vorherige Verseifung in der doppelten Menge Ä. löst und mit der gleichen Menge absol. A. fällt; der Körper ist durch wiederholtes Fällen zu reinigen. Erhalten wurden davon bei I. 2,55%, II. 2,19%, III. 0,95%. Die übrigen unverseifbaren Anteile des Sheafettes wurden wie üblich nach BÖMER gewonnen, und zwar bei I. 4,39%, II. 4,42%, III. 5,03%. Darin waren freies Phytosterin enthalten (Abscheidung mittels Digitoninlg., vgl.



l. c.) bei I. 0,09%, II. 0,12%, III. 0,12%. Die Menge des optisch-aktiven Körpers und seine spezifische Drehung war bei I. 3,87%, +38,7°; II. 4,09%, +38,5°; III. 4,80%, +39,5°. Er ist eine in der Kälte goldgelbe, klare, durchsichtige, harzig-spröde M. und anscheinend mit dem optisch-aktiven Körper des Mowrahfettes (l. c.) identisch; hierfür sprechen auch die Jodzahlen beider Körper, die bei dem aus Mowrahfett 68,3 u. bei dem aus Sheafett 66,6 betragen. Weiterhin gehen Vff. noch unter Bezugnahme auf SPRINKMEYER und DIEDRICHS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 581; C. 1912. II. 374) auf die Beeinflussung der Konstanten durch das Unverseifbare ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 73—79. 15/7. [13/5.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

J. Marcusson und F. Böttger, *Das Vorkommen von Clupanodonsäure in Ölen und Fetten*. Mit Hilfe der HALPHENSCHEN Bromlösung wurde der Octobromidgehalt verschiedener Trane festgestellt (vgl. Seifenfabrikant 38. 249; C. 1911. I. 1448). Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

	D.	Brechungs- zahl bei 18°	JZ.	VZ.	Aus den abgeschie- denen Fettsäuren erhaltene Bromide	
					unl. in Bzl. %	l. in Bzl. %
Sardinextran . . .	0,9335	1,4817	179	193	22	12
Japanextran, hell . .	0,9238	1,4772	142	186	13,5	7
Japanextran, rötlich .	0,9276	1,4788	157	190	19	7
Robbextran a . . .	0,9253	1,4771	145	190	20	—
Robbextran b . . .	0,9256	1,4758	148	193	15,5	5,4
Walffischextran, dunkel	0,9206	1,4706	107	193	9,4	2,6
Walffischextran, hell .	0,9247	1,4755	134	202	10	—
Leberextran, hell . .	0,9246	1,4763	143	188	15,4	5,3
Leberextran, dunkel .	0,9325	1,4757	121	179	9,6	2,4

Aus dieser Tabelle ergibt sich eine bemerkenswerte Beziehung zwischen dem Clupanodonsäuregehalt und der Lichtbrechungsahl der Trane. Bezüglich der Bindung der Clupanodonsäure im Mol. wurde folgendes festgestellt. Die mit Bromlösung gefällten Glyceride der Trane wurden zwecks Eliminierung des Br mit Zn und Amylalkohol behandelt. Die Glyceride wurden dabei zu den Amylestern umgeestert. Mit Zn-Staub und Eg. gelang es nicht, das Br zu entfernen. Nach VARRENTTRAPP konnten daraus nur sehr geringe Mengen fester Fettsäuren abgeschieden werden. Daraus folgt, daß die Clupanodonsäure fast ausschließlich mit flüssigen SS. an Glycerin gekuppelt ist. Die Entbromung mit Zn und Eg. gelingt sehr leicht mit den l. Bromiden, welche nach Abtrennen der Clupanodonsäurebromide aus dem Filtrat gewonnen wurden. Diese lassen sich in in PAe. I. und unl. Anteile trennen. Die unl. enthalten vorwiegend Tetrabromide (aus Linolsäure), die l. Dibromide (aus Ölsäure). Hiermit ist ein neuer Weg zur Abscheidung von Glyceriden aus Fetten und Ölen gegeben. — Es wurde festgestellt, daß auch Öle einzelner Landtiere Clupanodonsäure enthalten, so enthielten einige Knochenöle 0,25—1,0% Octobromide oder 0,008—0,03% Clupanodonsäure; Lardöl enthielt 0,4% Octobromide. Daraus folgt, daß zum Nachweis von Tran im Knochenöl der qualitative Octobromidnachweis nicht ausreichend ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 180—83. Aug. Kgl. Materialprüfungsamt. Berlin-Lichterfelde.) SCHÖNFELD.

W. Petri, *Mosel-, Rhein- und Ahrmoste des Jahrganges 1913 aus dem Dienstbezirk des öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamtes zu Coblenz*. Zusammen-  
XVIII. 2.

stellung der Ergebnisse der Unters. (auf Mostgewicht und S.) von 808 Mosten, von denen 712 von der Mosel, 82 vom Rhein und 14 von der Ahr stammten. Von den Mosten waren 788 Weißmoste, 1 Schillermost u. 19 Rotmoste (7 vom Rhein, 12 von der Ahr). Das Mostgewicht betrug an der Mosel im Mittel  $65^{\circ}$  ( $40,1-85,3^{\circ}$ ), die S.  $13\%$  ( $9,5-21,0\%$ ). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 91-94. 15/7. [18/6.]) RÜHLE.

C. von der Heide, *Die Zusammensetzung der Moste des Jahres 1913 in den preußischen Weinbaugebieten*. Zusammenstellung der Ergebnisse der Unters. (auf Mostgewicht und S.) von 287 Mosten (280 weiß, 7 rote). Er betrug im Mittel:

		das Mostgewicht	die freie Säure
im Rheingau . . . . .	1913	$65^{\circ}$ ( $45-86^{\circ}$ )	$13\%$ ( $0,92-22,8\%$ )
im Rheingau . . . . .	1912	$70^{\circ}$ —	$13\%$ —
im Rheingau . . . . .	1911	$95^{\circ}$ —	$8\%$ —
im Moselgebiet . . . . .	1913	$65^{\circ}$ ( $52-81^{\circ}$ )	$13\%$ ( $8,0-19,5\%$ )
im Moselgebiet . . . . .	1912	$55^{\circ}$ —	$17\%$ —
im Moselgebiet . . . . .	1911	$70^{\circ}$ —	$10\%$ —

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 95-96. 15/7. [26/4.] Geisenheim a. Rh. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. Stern, *Moste des Jahres 1913 aus den Weinbaugebieten der Nahe und des Glans, des Rheintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn, des Rheins und des Mains*. Ergebnisse der Unters. (auf Mostgewicht und S.) von 341 Mosten. Es betrug:

das Mostgewicht (Grade OECHSLE)	im Bezirke des Amtes	im Regierungsbezirke Wiesbaden
Rotmoste		
höchstes . . . . .	$125,0^{\circ}$ bei $13,65\%$ S.	$90,5^{\circ}$ bei $13,87\%$ S.
Weißmoste		
höchstes . . . . .	$84,5^{\circ}$ bei $14,1\%$ S.	$91,0^{\circ}$ bei $11,85\%$ S.
niedrigstes . . . . .	$33,5^{\circ}$ bei $11,9\%$ S.	$42,0^{\circ}$ bei $16,05\%$ S.
Der Säuregehalt:		
höchstes . . . . .	$20,5\%$ bei $36,0^{\circ}$ OECHSLE	$19,1\%$ bei $58,0^{\circ}$ OECHSLE
niedrigstes . . . . .	$8,4\%$ bei $70,5^{\circ}$ „	$8,5\%$ bei $55,9^{\circ}$ „

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 96-98. 15/7. [13/6.] Kreuznach. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt des Kreises Kreuznach.) RÜHLE.

W. Rossée und v. Morgenstern, *Brauselimonaden und reine Fruchtsaftlimonaden*. Ergebnisse der Unters. je einer, aus natürlichen Fruchtsäften hergestellten Citronen- und Himbeerlimonade. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 89-90. 15/7. [13/4.] Braunschweig.) RÜHLE.

### Mineralogische und geologische Chemie.

W. E. Ford, *Beiträge zur optischen Kenntnis der Hornblenden*. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 1-16. — C. 1914. I. 1300.) ETZOLD.

E. H. Kraus und J. P. Goldsberry, *Die chemische Zusammensetzung des Bornits und seine Beziehungen zu anderen Sulfomineralien*. Nach einer kurzen kristallographischen Beschreibung von 4 aus Bristol, Connecticut, stammenden, gut entwickelten Krystallen und einer Wiedergabe der seitherigen Auffassungen über die chemische Zus. dieses Minerals werden die Resultate der chemischen Analysen eines der beschriebenen Stücke angeführt (1.). Dieselben weichen nicht unerheblich von denen ab, welche HARRINGTON erhielt (2.), deren Richtigkeit Vf. durch die Analyse 3. (Originalmaterial HARRINGTONS) bestätigten:

	Cu	Fe	S	Summe	D.	Formel
1.	65,665	9,705	24,650	100,020	5,086	$\text{Cu}_{12}\text{Fe}_3\text{S}_9$
2.	63,24	11,20	25,54	99,98	5,072	$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_8$
3.	63,18	11,38	25,43	99,99	—	$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_8$

In beiden Fällen lag nach der metallographischen Unters. polierter Flächen vollkommen homogenes Material vor. Da mehrfach die Formel des Bornits auch  $\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{S}_8$  geschrieben worden ist, suchten Vf. nach einer Erklärung für die schwankende chemische Zus. Es zeigt sich, daß von  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  über den Chalkopyrit, Barnhardtit, die verschiedenen Bornite bis zum Chalcocit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) eine Reihe von Verbb existiert, deren Glieder samt und sonders der allgemeinen Formel  $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_y$  ( $y = \frac{x}{2} + 3$ ) entsprechen, innerhalb deren auch die D. steigt und — wie im Original ausgeführt wird — nahe Beziehungen, bezgl. der kristallographischen Verhältnisse, der Molekulargewichte und der topischen Achsen existieren. Die Formel  $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_y$  läßt sich weiter verallgemeinern zu  $\text{M}_x\text{R}_y\text{S}_y$  ( $y = \frac{x}{2} + 3$ ; M = Cu, Ag, Pb, Zn, Sn, Hg, Tl,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ;  $\text{R}^{\text{III}}$  =  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , As, Sb, Bi,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ; S bisweilen ersetzt durch Se). Auf der Basis  $\text{M}_x\text{R}_y\text{S}_y$  läßt sich eine große Reihe von Mineralien zusammenstellen, die in dem angegebenen Sinne chemisch verwandt sind, in sie ordnet sich beispielsweise auch der Polyargyrit ( $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ ) ein, der seither als Klasse für sich galt. Die verschiedenen Sulfomineralien lassen sich auf folgende Formeln beziehen:

- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{M}_x\text{R}_2\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 3$ ) | 2. $\text{M}_x\text{R}_4\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 6$ )  |
| 3. $\text{M}_x\text{R}_6\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 9$ ) | 4. $\text{M}_x\text{R}_8\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 12$ ) |
| 5. $\text{M}_x\text{R}_2\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 4$ ) | 6. $\text{M}_x\text{R}_2\text{S}_y$ ( $y = \frac{x}{2} + 5$ )  |

Bei 5. ist  $\text{R}_2\text{S}_y = \text{Sn}$  oder Ge. Wenn als einzige Ausnahme der Sternbergit nicht einer dieser Formeln folgt, so ist daran zu denken, daß derselbe ein silberführender Pyrit sein kann. In entsprechender Weise wie bei der Reihe  $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  erhält man dann folgende morphotropische Reihen  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ . Innerhalb dieser Reihen kehren dieselben verwandtschaftlichen Beziehungen wieder wie bei der zuerst genannten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 539—53. Juni. Univ. of Michigan.) ETZOLD.

A. Johnsen, *Die Massengitter des Kalkspats*. Nach Vf. ist die einfache Schiebung des Kalkspats eine homogene Deformation (Jahrb. d. Radioaktivität usw. 11. 234) und sind nur 4 rhomboedrische Gitter möglich, deren Elementarrhomboeder ( $10\bar{1}1$ ,  $1\bar{0}12$ ,  $2021$ ) oder  $(4041)$  ist [Ztschr. f. Krystallogr. 54. (erscheint demnächst)]. Diese Resultate werden mit den von W. L. BRAGG (Proc. Royal Soc. London 89. 468;

C. 1914. I. 1053) mit Hilfe des X-Strahlenspektrometers ermittelten verglichen. Es ergibt sich, daß sich der Kalkspat bei der einfachen Schiebung so verhält, als bestände er aus Ca-Ionen und  $\text{CO}_3$ -Ionen, die Schwerpunkte der Ca-Atome bilden dabei ein rhomboedrisches Gitter ( $\bar{2}021$ ), die Schwerpunkte der  $\text{CO}_3$ -Radikale ein jenem kongruentes und paralleles. (Physikal. Ztschr. 15. 712—15. 15/7. Kiel.)

ETZOLD.

Henry S. Washington, *Ein Vorkommen von Pyroxenit und Hornblendit*. Die Gesteine bilden den Hügel San Gonsalvo Velho bei Maracas, Bahia, Brasilien, und werden als nicht metamorphe Intrusivmasse in den dortigen Gneisen aufgefaßt. Der *Hornblendit* bildet augenscheinlich das Innere des Gesteinskörpers u. besteht makroskopisch ausschließlich aus locker zusammenhängenden Hornblendekörnern, die vollkommen frisch sind. U. Mk. lassen sich in dem granitisch struierten Gestein noch Olivin und Magnetit nachweisen. Analysen des Gesteins und der an die von Dioriten, Monzoniten u. Gabbros erinnernden Hornblende sind beigegeben. — Der *Pyroxenit* bildet den äußeren Teil der Masse u. ist blättrig struiert parallel zur Kontaktgrenze gegen den Gneis. Er ist holokrystallin, granitisch körnig und besteht aus 59,4 Hypersthen, 29,6 Hornblende, 7,5 Olivin und 3,5 Spinell. Die Analyse ist beigegeben. Die systematische Würdigung der beiden durch ihre Feldspatfreiheit ausgezeichneten Gesteine ist im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 38. 79—90. Juli. CARNEGIE Institution. Washington.)

ETZOLD.

G. Bentz, *Über Schwerspatlagerstätten im Süd- und Westharz*. In den Gebieten von Stollberg, Ilfeld, Braunlage, Andreasberg und darüber hinaus auf dem Oberharz tritt gangförmiger Schwerspat so gleichartig auf, daß man an einen einheitlichen Bildungsvorgang denken muß. Die Hauptmasse findet sich auf hercynischen Sprüngen, NS-Gänge sind ärmer, zwischen abgleitende Spalten sind auch noch schwerspatführend. Wie die Spalten sicher nicht rein tertiär, sondern mehrorts sogar permisch sind, so kann sich auch der Schwerspatabsatz über lange Zeiten ausgedehnt haben. Das Mineral ist an geringe Tiefen gebunden und nimmt nach dem Gebirgsrande hin zu. Ein Zusammenhang mit der Roteisenbildung im Rotliegenden ist nicht gegeben, obwohl lokal Anzeichen von erfolgter Halurgometamorphose (HORNUNG) auftreten. Sicher besteht eine Abhängigkeit des Schwerspates von der Zechsteinformation. Das Ba mag wohl Thermen entstammen. Da der Schwerspat auf den hercynischen Gängen das jüngste Mineral, durch Druck aber außerordentlich stark beeinflußt ist (Druckzwillingsbildung), so mag seine B. auch im Tertiär vor sich gegangen, aber noch vor Ausklingen der jüngsten tektonischen Bewegungen im Harz beendet gewesen sein. (Ztschr. f. prakt. Geologie 22. 281—317. August. Berlin.)

ETZOLD.

Demesse und Réaubourg, *Über ein aus dem Schiefer von Saint-Champ extrahiertes sulfuriertes Öl*. Durch trockne Dest. eines Schiefers aus Saint-Champ wurde ein braunes, S-haltiges Öl isoliert; das Öl ist etwas leichter als W., unl. in W., Alkalien u. verd. SS., teilweise l. in A., l. in Ä., Aceton,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Bzn.,  $\text{CCl}_4$ , in Ölen und Fetten. Elementaranalyse: H 9,2%, C 77,3%, S 11,99%, N 0,37%. Das Öl wird leicht sulfoniert u. gibt nach Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  ein an Ichtyol, Ichtyosan, etc. erinnerndes Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15—16. 625—27. 5/7. [22/5].)

SCHÖNFELD.

Friedrich W. Pfaff, *Entstehung von Quellenkohlensture durch chemische Umsetzung*. Die Frage nach der Herkunft von Kohlensturen in natürlichen Wasser- oder künstlich erschlossenen Kohlensturequellen ist oft von großer Bedeutung, doch befriedigen die seither laut gewordenen Meinungen oft nicht, und zwar

besonders dann, wenn so reichliche Mengen  $\text{CO}_2$  fern von jedem Eruptivgestein auftreten, daß nicht mehr an die Oxydation organischer Überreste gedacht werden kann. Vf. beobachtete, daß solche Quellen als Hauptbestandteil  $\text{NaCl}$ , dann Gips,  $\text{MgCl}_2$ , sowie etwas  $\text{KCl}$  und Eisensalz enthielten und aus Gesteinen kamen, die in größerer Menge  $\text{NaCl}$  neben Gips, Dolomit, Kalkcarbonat und Eisen führten. Er konnte nachweisen, daß sich aus den angeführten Salzen selbst bei gewöhnlicher Temp. eine Umsetzung und längere  $\text{CO}_2$ -Entw. erzielen läßt. Aus einem Gemisch von Kochsalz, Gips, Dolomit, Calciumcarbonat und Eisensalz (Limonit oder stark eisenhaltiger Ton) entwickelte sich bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von  $\text{W. CO}_2$ , die an Menge beim Erwärmen zunahm, aber auch beim Wiederabkühlen noch lange stetig entwich. Bei diesem Experiment dürften für viele Fälle die natürlichen Bedingungen nachgeahmt sein. (Geognostische Jahreshefte, München 26. 293—95.)

ETZOLD.

**St. Weiser und H. G. Donáth**, *Kritisch-experimentelle Untersuchungen über die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl der Fette*. Es wurden die Verf. von v. HÜBL, WALLER, WINKLER und WIJS geprüft, und zwar an Fetten und Ölen und an reinen Fetten. Als Ergebnis ihrer Unterss. empfehlen Vf. die ausschließliche Verwendung des WINKLERSchen Verf. (Pharmacopoea Hungarica, III. Aufl., 1909, S. XI); es beruht darauf, daß aus einer Kaliumbromid-Bromatlg. durch Ansäuern Br freigemacht und das nach Beendigung der Rk. überschüssige Br durch das nach Zusatz von KJ abgeschiedene Jod (Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. N-Thiosulfatlg.) gemessen wird. Damit identische und nur in Einzelheiten abweichende Verf. haben auch KLIMONT (Arch. der Pharm. 250. 561; C. 1912. II. 1988) und GAEBEL (vgl. SERGER, Nahrungsmittelchemisches Taschenbuch 1913, S. 34) angegeben. Es wurde wie folgt verfahren: Von Fett und Öl wurde so viel abgewogen, daß an Br ein Überschuß von wenigstens 50% verblieb, und zwar:

bei einer Jodzahl unter 100 . . . . .	0,20—0,50 g,
„ „ „ von 100—150 . . . . .	0,15—0,20 g,
„ „ „ über 150 . . . . .	0,10—0,13 g.

Das Fett wurde in 10 ccm  $\text{CCl}_4$  gel. und die Lsg. mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. (2,784 g in 1 l) und 1—1,5 g grobkörnigem KBr versetzt; letzteres wurde durch Umschütteln gel. Dann wurden 10 ccm 10%ig.  $\text{HCl}$  zugefügt, der Kolben verschlossen, geschüttelt und  $\frac{1}{3}$ —2 Stdn. im Dunkeln beiseite gestellt. Bei einigen Fischtranen war eine Einwirkungsdauer von 4 Stdn. nötig. Dann wurden 10 bis 15 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zugefügt und das Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. zurücktitriert. Vergleichsvers. haben gezeigt, daß nach WINKLER die gleichen Jozahlen wie nach v. HÜBL und WALLER erhalten werden; nach WIJS werden etwas höhere Werte erhalten. Den anderen Verf. gegenüber hat das WINKLERSche Verf. den Vorzug, daß die  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. unbegrenzt haltbar und einfach und bequem darstellbar ist und eine bedeutend kürzere Einwirkungsdauer besitzt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 65—73. 15/7. [9/4.] Budapest. K. Ungar. Tierphysiolog. Vers.-Stat. [Vorstand: F. TANGL.]

RÜHLE.

## Analytische Chemie.

**A. Rinck**, *Über den Nachweis von Methylalkohol*. Die Oxydation des Methylalkohols mit  $\text{KMnO}_4$  nach dem üblichen Verf. ist zeitraubend; Vf. bewirkt sie, indem er die Dämpfe des Destillates über eine glühende Cu-Spirale führt und das erste Destillat unter guter Eiskühlung auffängt. 1 ccm des Destillates wird wie

üblich mit 5 ccm konz.  $H_2SO_4$  und Morphin versetzt. Der Nachweis gelingt noch sehr scharf in 1%ig. Lsg. Da für die Dest. nur wenige ccm gebraucht werden, sind noch 0,05 g Methylalkohol nachzuweisen. Als Kühlrohr, das zugleich im absteigenden Schenkel die Cu-Spirale enthält, wird ein Rohr aus Quarzglas von 12 mm lichter Weite und  $\frac{1}{2}$  m Länge (Lieferant: Cölnener Fabrik für Quarzglas, G. m. b. H., in Cöln a. Rh.) verwendet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 28. 98—99. 15/7. [14/5.] Cottbus. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

H. Kretzschmar, *Honiguntersuchungen*. Zusammenstellung der Analysen von 58 Honigen. Nur in einem Falle entsprach das Urteil eines Zungensachverständigen nicht der auf Grund der chemischen Unters. erfolgten Beurteilung. Der aus der Polarisierung vor und nach der Inversion berechnete Gehalt an Rohrzucker stimmte öfter mit dem gewichtsanalytisch gefundenen nicht überein. Bei Prüfung dieser Erscheinung zeigte sich, daß vielfach der Zusatz von 2 Tropfen  $NH_3$  zur frisch bereiteten Honiglsg. nicht genügt, um die Multirotation sofort aufzuheben, sondern daß dies meist erst nach 3, seltener erst nach 24 Stdn. erreicht war. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 28. 84—89. 15/7. [28/4.] Erfurt. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

R. Fanto, *Studien über Getreidemehle*. II. Mitteilung. *Nachweis geringer Zusätze von Roggenmehl zu Weizenmehl*. (I.: Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 24. 269; C. 1912. II. 1229.) Die Unterscheidung reiner Roggen- und Weizenmehle gelingt leicht, ohne Mikroskop, auf Grund der verschiedenen Zähflüssigkeit der wss. Ausschüttlungen beider Mehle; mit Sicherheit konnte damit auch ein Zusatz von Roggenmehl zu Weizenmehl erkannt werden. In allen Fällen wurde das Mehl mit W. in STOHMANN'schen Schüttelflaschen  $2\frac{1}{2}$  Stdn. lang in der Maschine geschüttelt und dann 1 Stde. lang zentrifugiert; die Lsgg. wurden sofort auf 17° gebracht und die Ausflußzeit bestimmt. Es zeigte sich, daß die Weizenmehle nur geringe Unterschiede ergeben; bei 13 Proben schwankte die Ausflußzeit der Lsgg. (10 g Mehl auf 100 ccm W.) zwischen 56 und 72 Sekunden (W. 51 Sekunden). 12 Proben Roggenmehl zeigten dagegen erhebliche Schwankungen (133,5—709 Sekunden); da Kleieauszug wenig zähflüssig ist (83 Sekunden), kann der Sitz der die Zähflüssigkeit verursachenden Stoffe nur in der Aleuronschicht oder in deren unmittelbarer Umgebung zu suchen sein. Bei Zusatz von  $2\frac{1}{2}$ % Roggenmehl zu Weizenmehl stieg die Zähflüssigkeit des letzteren je nach den verwendeten Mehlen von 87,5 und 104 Sekunden auf entsprechend 98,5 und 112, bzw. 109,5 Sekunden.

Der wss. Mehlauszug enthielt Salze, Zucker, Dextrin, Farbstoffe, Gummi oder Schleimstoff und Protein. Die ersten vier Stoffe kommen für die Zähflüssigkeit nicht in Betracht, auch die Proteine nicht, da die Lsg. auch nach Abscheidung der Proteine zähflüssig bleibt. Über den die Zähflüssigkeit des Roggenmehls bedingenden Körper soll bald berichtet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 28. 79—83. 15/7. [24/5.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.) RÜHLE.

L. G. Wesson, *Die Verbrennungsmethode zur direkten Bestimmung des Kautschuks*. Vf. beschreibt eingehender die von ihm empfohlene Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks durch Verbrennung des Nitrosits (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 398; C. 1913. II. 545). Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen. Im Verlauf dieser Versuche hat Vf. auch die Frage der Abspaltung von  $CO_2$  während der Nitrosierung geprüft vgl. ALEXANDER, Ztschr. f. angew. Ch. 24. 680; C. 1911. I. 1613). Es konnte (wie

bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht anders zu erwarten war, Ref.) nur die B. einer kleinen Menge  $\text{CO}_2$  während des Nitrosierens festgestellt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 459—62. Juni. Washington Bur. of Standards.)

ALEXANDER.

F. Kirchhof, *Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Viscosität von Kautschuklösungen.* Die Best. der Viscosität von Kautschuklsgg. ist berufen, ein wichtiges Kennzeichen bei der Bewertung des Kautschuks zu werden. Um eine solche Wertbest. aus der Viscosität einwandfrei herleiten zu können, muß der Einfluß jedes in Betracht kommenden Faktors möglichst genau bekannt sein. Da Unterss. über den *Einfluß, den die Natur des Lösungsmittels auf die Viscosität der damit hergestellten Kautschuklsgg.* ausübt, noch nicht ausgeführt worden sind, hat Vf. diese Frage geprüft. Die Verss. führten zu dem Ergebnis, daß gleichkonzentrierte Kautschuklsgg. (Volumprozent), mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel hergestellt, erheblich voneinander abweichende Viscositätswerte aufweisen. Als Ursache für diese Erscheinung ist in erster Linie das verschiedene starke Quellungsvermögen der in Betracht kommenden Lösungsmittel anzusehen. Diese Erklärung steht im Einklang mit Beobachtungen von POSNJAK (Kolloidchem. Beih. 3. 417) und mit theoretischen Erwägungen von HATSCHEK (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 238; C. 1913. II. 925). Die Messungen wurden mit einem OSTWALD-UBBELOHDESchen Capillarviscosimeter ausgeführt, wobei die Lsgg. unter einem Druck von 60 cm Wassersäule standen, da bei diesem die Viscositätskoeffizienten nicht zu hoch konz. Lsgg. von der Durchflußgeschwindigkeit praktisch unabhängig werden. (Kolloid-Zeitschrift 15. 30—36. Juli. Steyr, Oberösterreich.)

ALEXANDER.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1913.* Fortschrittsbericht 1913. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 32—36. Februar. 49—53. März. 80—85. April. 105—10. Mai. 134—37. Juni. 161—66. Juli. 190—94. August. Wien.)

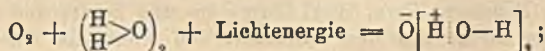
SCHÖNFELD.

## Technische Chemie.

W. Brauen, *Über Transformatorenöl.* Es werden die Vor- und Nachteile der als Transformatorenöle verwendeten Mineral- und Harzöle beschrieben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 138—39. Juni. 170—71. Juli.)

SCHÖNFELD.

E. O. Sommerhoff, *Über hydrolytische Spaltungen, welche durch Luft und Licht begünstigt werden (Photolyse), in Beziehung zur Seidenstrangfärberei.* Die Tatsache, daß das *Abziehen der Rohseide durch Seifenschaum* in viel kürzerer Zeit u. mit weniger Seife erfolgt, als mit *Seifenlsg.*, läßt sich durch die folgende *Theorie des Seifenschaumes* erklären: *Hydrolytische Spaltungen* werden durch *Luft* u. *Licht* außerordentlich begünstigt, und zwar werden dabei wohl diejenigen *H-Atome* des *W.*, welche unter anderen Umständen ionisiert werden können (zwischen dem durch Licht aktivierten und den elektrolytisch dissoziierten *H-Atomen* besteht ein Unterschied; Einzelheiten im Original), *aktiviert* und vermögen so, indem sie die Bindung des Säureradikals an das Metall aufheben, die hydrolytische Spaltung verschiedener Salze außerordentlich zu beschleunigen:



das als „Kolloidwasser“ bezeichnete Wasser ist chemisch labil an die Seife

(H<sub>2</sub>O...Na-Salz) gebunden. In der konz. Seifenlg. befinden sich neben dem Na-Salz auch hydrolytisch gespaltene Fettsäure und NaOH. Die durch Luft und Licht aktivierten H-Atome des W. im „Seifenschaum“ werden die labile Bindung des Fettsäureradikals an das Na aufheben und den hydrolytischen Spaltungsprozeß erhöhen. — Als weiterer Beweis für die H-Aktivierung durch Luft u. Licht kann das Waschen der mit SnCl<sub>4</sub> getränkten Seide mit k. W. dienen. Das SnCl<sub>4</sub> wird dabei in  $\alpha$ -Stannioxychlorid u.  $\alpha$ -Stannihydroxyd gespalten. Nach kurzem Waschen ist aber keine HCl-Abspaltung mehr zu beobachten. Stellt man aber das Waschen ab und setzt die Seide der Einw. von Luft und Licht aus, so spaltet sich wieder HCl ab, indem die Spaltung des Oxychlorids fortschreitet. (Färber-Ztg. 25. 171 bis 173. 1/5.)

SCHÖNFELD.

D. Spence und G. D. Kratz, *Über die unlöslichen Bestandteile des Rohkautschuks, deren Isolierung und Charakterisierung*. Gegenüber den Ausführungen von SCHMITZ (Gummi-Zeitung 27. 1085; C. 1913. II. 917) halten Vff. die Anschauung aufrecht, daß die unl. Anteile des Rohkautschuks keine reinen Proteine sind. Sie beschreiben seit der Veröffentlichung der ersten Arbeiten (Liverpool, Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics Bericht Nr. 13; C. 1908. I. 744) ausgeführte, aber noch nicht veröffentlichte Verss., deren Ergebnisse mit den von den Vff. früher vertretenen Ansichten über die Natur des unl. Bestandteiles des Rohkautschuks im Einklang stehen, aber den verallgemeinernden Schlüssen widersprechen, die SCHMITZ aus den Ergebnissen seiner Verss. zieht.

Die Hauptschwierigkeit bei der Trennung des „löslichen“ Anteils des Rohkautschuks vom „unlöslichen“ wird durch die kolloidale Natur des Kautschuks bedingt. Die Viscosität und andere kolloide Eigenschaften von Kautschuklgg. verhindern den Erfolg der üblichen Trennungsmethoden (Filtration, Zentrifugieren). Ein Mittel zur Überwindung dieser Schwierigkeit bot den Vff. die (entgegen der Annahme der Vff. bereits bekannte, vergl. das folgende Referat) Beobachtung, daß geringe Mengen von Säure die Viscosität von Kautschuklösungen stark herabsetzen. Durch Anwendung der folgenden Methode gelang es den Vff. in verhältnismäßig einfacher Weise große Mengen von unl. Substanz aus verschiedenen Kautschukproben zur Abscheidung zu bringen.

100 g gewaschener und getrockneter Kautschuk werden in Streifen geschnitten oder zu einem Fell ausgewalzt und mit 1 l Bzl. versetzt, das 0,3–0,5% Trichloroessigsäure enthält. Unter zeitweisem Schütteln läßt man 48 Stdn. lang im Sonnenlicht stehen oder erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Die unl. Substanz fällt dann beim Stehen von selbst aus und kann, sofern keine quantitative Best. der vorhandenen Menge beabsichtigt ist, ohne Schwierigkeit durch einfaches Abgießen von dem größten Teile der überstehenden klaren Mutterlauge getrennt werden. Der im feuchten Zustande noch kautschukähnlich aussehende Rückstand wird zur Entfernung des anhaftenden Kautschuks noch zweimal mehrere Stunden lang mit je 500 ccm säurehaltigen Benzols extrahiert. Die nach der zweiten Extraktion als feine gelatineartige Masse zurückbleibende Substanz wird mit reinem Bzl. gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen zerreibt man sie im Mörser zu feinem Pulver u. zieht mit frischem Lösungsmittel aus, bis keine Spur von Kautschuk mehr aufgenommen wird. Dann wäscht man das Pulver mit Alkohol und trocknet von neuem.

Aus den Ergebnissen der Unters. der auf die angegebene Weise gewonnenen unl. Anteile von Plantagen-Para, Hard Cure Para und Balata und aus der Unters. von Protein, das direkt aus dem Milchsafte von *Funtumia elastica* dargestellt worden war, ziehen Vff. die folgenden Schlüsse:

1. Der sogenannte unl. Bestandteil von Fine Para und von Plantagen-Para



enthält im Durchschnitt nur ungefähr 10% N. Der N-Gehalt erreicht also im Gegensatz zu der Behauptung von SCHMITZ nicht den für normale Proteine vegetabilischen Ursprungs erforderlichen Betrag. 2. Der unl. Bestandteil der genannten Kautschukart gibt nicht nur die für Proteine charakteristischen Rkk., sondern auch alle Rkk. für Kohlenhydrate, gleicht deshalb am wahrscheinlichsten den Glucoproteinen. Auf jeden Fall besitzt er nicht den Charakter normaler Proteine. 3. Der unl. Bestandteil von wirklichem Para ist dem von Plantagen-Para sehr ähnlich, aber mit ihm nicht in jeder Beziehung identisch. Ob der unl. Bestandteil von Kautschukarten anderer botanischer Herkunft sich ebenso verhält, bleibt noch festzustellen. 4. Die in einer Kautschuksorte vorhandene Menge von unl. Bestandteil kann nicht aus dem N-Gehalte durch Anwendung des Faktors 6,25 ber. werden. Ein Faktor von ungefähr 10 wird beim Para- und Plantagenkautschuk den wirklichen Verhältnissen besser gerecht. 5. Das aus dem Milchsafte von *Funtumia elastica* abgeschiedene Protein ist dem unl. Bestandteil des Plantagenkautschuks sehr ähnlich. Es enthält, wenn es unzers. ist, die gleiche Menge N und gibt die gleichen charakteristischen Protein- und Kohlenhydratrkk. Bei der Selbstzers. des frischen Milchsafte wird offenbar der Kohlenhydratkomplex abgespalten und zerstört. 6. Der unl. Bestandteil der Balata ist kein einfaches Protein, sondern enthält, wie der unl. Bestandteil des Kautschuks, einen großen Kohlenhydratkomplex. Die vorhandene Menge Kohlenhydrat ist verhältnismäßig viel größer, als beim unl. Anteil des Parakautschuks. Das Kohlenhydrat kann teils frei, teils gebunden als „prothetische“ Gruppe eines Glucoproteins vorkommen. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 14. 262—77. Mai.)

ALEXANDER.

Gustave Bernstein, *Über die Isolierung des Unlöslichen im Kautschuk*. Die Ausführungen von SPENCE und KRATZ (vgl. das vorst. Ref.) veranlassen den Vf., auf das Folgende hinzuweisen: 1. Eine große Anzahl von bekannten Methoden zur Isolierung des „Unlöslichen“ gründet sich auf die Viscositätserniedrigung einer Kautschuklsg. durch Anwendung eines depolymerisierend wirkenden Agens wie Hitze, Licht, mechanische Bearbeitung, Zugabe von Spuren Halogen (vgl. BERNSTEIN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 185; 12. 273; C. 1913. I. 668; II. 1261). 2. Auch die Viscositätserniedrigung von Kautschuklsgg. durch Zusatz von Schwefelsäure war bekannt (vgl. MARQUIS und HEIN, Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 862; C. 1913. II. 1621). Vf. hat die Analysenmethode von MARQUIS und HEIN dadurch modifiziert, daß er vor der Alkoholfällung die mit  $H_2SO_4$  versetzten Benzinlsgg. filtrierte, um sie von Unlöslichem zu befreien. Ein anderes ebenso einfaches Verf. zur Isolierung des „Unlöslichen“ besteht in der Depolymerisation der Kautschuklsg. durch die ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe. Mittels einer Westinghauslampe erreicht man in weniger als 3 Minuten eine vollständige Depolymerisation eines Versuchsmusters von 200 g einer 2%ig. Lsg. von Kautschuk in Bzn. Man arbeitet bei Luftabschluß. Das „Unlösliche“ sinkt auf den Boden des Gefäßes und läßt sich durch Filtration oder Dekantieren leicht abcheiden. (Kolloid-Zeitschrift 15. 49—50. Juli. Clermont-Ferrand.) ALEXANDER.

H. Schwarz, *Probleme der Celluloidchemie und über die Notwendigkeit kolloidchemischer Anschauungen in dieser Industrie*. (Beitrag zur Kolloidchemie des Celluloids.) Die Methoden und Anschauungen auf dem Gebiete der Celluloidchemie werden einer Kritik unterzogen und einige neue Gesichtspunkte entwickelt. Über letztere sei folgendes mitgeteilt: Kolloidchemisch kann fertiges Celluloid aufgefaßt werden als ein System zweier fester Phasen [ $F_1 + F_2$ ]. Celluloid stellt demnach eine feste Lsg. dar, deren Komponenten Nitrocellulose ( $F_1$ ) und Campher ( $F_2$ ) sind.

Der Fabrikationsprozeß besteht in der Umwandlung eines Gemisches zweier fester Stoffe in ein kolloides System dieser Stoffe. Der Prozeß zerfällt in 2 Teile:

## I. Teil.

Phasengleichung:  $(F_1) + (F_l) + (F_2) = [F_1 + F_l + F_2]$   
 Stoffgleichung: Nitrocellulose + A. + Campher = Celluloidgel  
 Stabilitätsgleichung: instabile Komponenten  $\rightarrow$  stabiles System.

## II. Teil.

Phasengleichung:  $[F_1 + F_l + F_2] - F_l = [F_1 + F_2]$   
 Stoffgleichung: Celluloidgel - A = Celluloid  
 Stabilitätsgleichung: stabiles System  $\rightarrow$  noch stabileres System.

Aus den Anschauungen des Vfs. über die Antazidbehandlung des Celluloids ergibt sich folgendes: Ein fl. Antazid ist um so wirksamer, je größer seine Partikelchen sind, je kolloidartiger sein Charakter, u. je größere Mengen davon verwendet werden. Es wird gezeigt, daß als die eigentlichen Antazide die zugesetzten Farbstoffe und Gelatinierungsmittel zu betrachten sind. (Kolloidchem. Beih. 6. 90 bis 126. 15/7. Zürich.) SCHÖNFELD.

C. Wehmer, *Zur Resistenz des Eichenholzes gegen Hausschwammwirkung infolge des Gerbstoffgehalts*. Die Ansicht des Vfs. über die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit des Holzes für die Zers. durch Hausschwamm (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 23. 704; C. 1912. I. 1061) wurde durch Verss. bestätigt. Eichenholz ist gegen Hausschwamm resistent; der Vf. führt dies auf den Tanningehalt des Holzes zurück. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 206—17. 23/4. [20/3.] Hannover. Bakt. Lab. des Techn.-Chem. Inst. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Julius Meyer, *Über die in den niederschlesischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase*. Während bei der Gewinnung der Steinkohle in Schlesien schlagende Wetter im allgemeinen nicht auftreten, zeigen sich dort seit einigen Jahren  $\text{CO}_2$ -Ausbrüche, die manchmal explosionsartigen Charakter annehmen, in anderen Fällen mit geringerer Heftigkeit aber um so stetiger vor sich gehen. Während letztere durch die Wetterführung unschädlich gemacht werden können, haben die Explosionen schon viele Unfälle zur Folge gehabt. Vf. hat in der vorliegenden Arbeit, deren Einzelergebnisse im Referat nicht wiedergegeben werden können, zunächst die Gase, die sich in mehreren niederschlesischen Steinkohlengruben zum Teil explosionsartig, zum Teil stetig entwickeln, analysiert. Es ergab sich, daß der größte Teil dieser Gase aus  $\text{CO}_2$  bestand. Ferner wurden die in den Kohlen dieser Gruben eingeschlossenen Gase ausgekocht und ebenfalls analysiert, wobei sich ein auffallend großer  $\text{CO}_2$ -Gehalt ergab. Zum Vergleich wurden dann noch die Kohlen einer größeren Anzahl ober- und niederschlesischer, sowie anderer Gruben in gleicher Weise untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Kohlen dieser nicht von  $\text{CO}_2$ -Ausbrüchen heimgesuchten Gruben auch nicht durch einen ungewöhnlich hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalt ausgezeichnet sind. Zur Erklärung der Kohlensäureausbrüche werden verschiedene Ansichten besprochen, u. schließlich wird auf Grund mehrerer Verf. über den Kohlebildungsprozeß angenommen, daß die Kohlensäure das Reaktionsprod. der Einw. überhitzten Wassers auf Kohle oder das Ergebnis eines noch nicht fertig gebildeten Kohlelagers ist. Nach der letzteren Ansicht hätte man das niederschlesische Steinkohlenrevier als ein noch nicht fertiges Kohlenlager zu betrachten, bei dem der erste, freiwillig verlaufende Vorgang, der nur  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  liefert, noch nicht ganz beendet ist. Infolge günstiger lokaler Bedingungen ist dieser Vorgang an der Bruchzone wegen der dort herrschenden höheren Tem-

peratur, die auf den Ausbruch der Eruptivgesteine zurückzuführen ist, schneller vor sich gegangen und hat so zur Anhäufung größerer Mengen  $\text{CO}_2$  geführt. Diese Kohlensäure hat sich in der infolge des hohen Drucks erweichten Kohle in Nestern angesammelt. Durch die große Pressung, die bei dem Bruche auf die Kohlen ausgeübt wurde, trat dann zugleich eine beginnende Verwandlung dieser Kohle in Anthrazit ein, wie sie in den vier in Frage stehenden niederschlesischen Gruben auch beobachtet wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 141—67. 14/7. [Juni.] Breslau.)  
 POSNER.

## Patente.

Kl. 12a. Nr. 277945 vom 19/1. 1913. [9/9. 1914].

Naamlooze Vennootschap algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung einer stark adsorbierenden Tierkohle*, dadurch gekennzeichnet, daß man mit k. W. gewaschene See- oder Süßwasserfische mit W. kocht, die so erhaltene M. bis zum völligen Vertreiben des W. eintrocknet und darauf in an sich üblicher Weise verkohlt und zu Pulver vermahlt. Das Prod. stellt in gemahlenem Zustande ein dunkelbraunschwarzes, nicht hygroskopisches Pulver dar mit einem Kohlenstoffgehalt von 90—95%, das hinsichtlich der Adsorptionskraft und Reinheit den höchsten Anforderungen entspricht.

Kl. 12a. Nr. 277641 vom 26/5. 1912. [7/9. 1914].

Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken“, Oss, Holland, *Verfahren zur Erhöhung des Glyceringehalts von Ölen und Fetten*. Es wurde beobachtet, daß manche Fette, z. B. Lebertran, Ricinusöl u. dgl., durch eine Anreicherung mit Glycerin unter B. der glycerinreicheren Verbb. geschmacklich verbessert werden. Verss. ergaben, daß die Bindung zwischen den Triglyceriden und dem Glycerin erleichtert wird, indem man bei Erhitzung des Gemisches zerkleinerte, feste Körper in demselben verteilt. Ganz besonders gut eignen sich zu diesem Zweck manche Metalloxyde, z. B. Thorerde, Titanoxyd, Tonerde. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Erhöhung des Glyceringehaltes von *Baumwollsaatöl* und von *Sesamöl*.

Kl. 18a. Nr. 277904 vom 11/10. 1910. [11/9. 1914].

Charles Henry Leinert, Chicago, *Verfahren und Einrichtung zum Kühlen und Entwässern von Gasen oder Luft, insbesondere für hüttentechnische Zwecke*, wobei die Gase oder Luft zuerst durch Berieselung mit einem ammoniakgekühlten flüssigen Kühlmittel vorgekühlt und vorentwässert, und dann durch Leiten über ammoniakgekühlte, mit Chlorcalcium benetzte Rohre nachgekühlt und weiter entwässert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase oder Luft zwischen Vorkühlkammer und Nachkühlkammer durch einen besonderen Raum — etwa einen Kanal oder eine Zwischenkammer — geleitet werden, wo die beim Vorkühlen ausgeschiedene Feuchtigkeit mechanisch oder chemisch beseitigt werden kann.

Kl. 18b. Nr. 277953 vom 8/12. 1910. [10/9. 1914].

Alleyne Reynolds, London, *Verfahren zur Endbehandlung von Stahl im Herdofen, wie Martinofen oder sonstwie in oxydierender Atmosphäre wie in Pfannen, um ihn oxydfrei zu machen*. Die desoxydierende Endbehandlung des Stahles findet unter einer besonders vorher hergestellten, vor dem Aufgeben auf das Stahlab schon im geschmolzenen Zustand befindlichen, praktisch von Eisen oder anderen

oxydierenden Bestandteilen freien, neutralen oder basischen Kalk enthaltenden Schlacke statt.

**Kl. 21b. Nr. 277743** vom 17/7. 1913. [3/9. 1914].

**Paul Hoyer**, Merseburg a. Saale, *Verfahren zur Herstellung von Nickelsauerstoffplatten* aus körniger Nickelverbindung, z. B. Nickelcarbonat, durch Glühen in einer reduzierenden Gasatmosphäre. Die durch erstmaliges Glühen erhaltene körnige Nickelmasse wird angefeuchtet in die Höhlungen eines geeigneten Trägers, z. B. aus gelochtem Nickelblech oder aus Nickeldrahtgewebe, mit mäßigem Druck eingestrichen und die dadurch erhaltene Platte nach dem Trocknen nochmals in einer reduzierenden Gasatmosphäre auf Rotglut erhitzt, worauf sie als Anode in einer reichlichen Lsg. Natrium- oder Kaliumcarbonat der Elektrolyse unterworfen wird und danach in konz. Ätzkali- oder Ätznatronlsg. durch den elektrischen Strom oxydiert wird.

**Kl. 21b. Nr. 277960** vom 31/10. 1913. [9/11. 1913].

**Felipe Saboia Bandeira de Mello**, Rio de Janeiro, Brasilien, *Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydelektroden für Primär- und Sekundärelemente*. Es wird Kupfer durch Einw. von Schwefeldampf in Kupfersulfür übergeführt, dieses durch Einbringen in geeignete Träger, z. B. einen Zylinder von Drahtnetz, in einer Alkalihydratlsg., z. B. Ätznatronlsg., elektrolitisch reduziert u. das dadurch erhaltene fein zerteilte Kupfer der Luft ausgesetzt.

**Kl. 21h. Nr. 277870** vom 6/1. 1914. [10/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266566; C. 1913. II. 1784.)

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 11/10. 1913 ist beansprucht.)

**Sigmund Guggenheim**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen von Metallen, Metalleren und dergl. mittels Wirbelströme*, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenverschiebung der durch verkettete Wechselströme, insbesondere durch Drehstrom, erzeugten Einzelfelder gegeneinander unsymmetrisch gespaltet wird.

**Kl. 39b. Nr. 277529** vom 1/4. 1909. [3/9. 1914.]

**Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H.**, Sydowsaue b. Stettin, *Verfahren zur Erzielung langdauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Celluloseacetat*, insbesondere von photographischen und anderen Films, gekennzeichnet durch die Verwendung von Resorcindiacetat als Weichmachungsmittel, und zwar in einer Menge, welche nicht mehr als 5% vom Gewicht der Acetylcellulose beträgt.

**Kl. 39b. Nr. 277653** vom 17/4. 1910. [4/9. 1914].

**Julius Stockhausen**, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Glyceringelatine*, gegebenenfalls unter Zusatz von Goudron, Holzteer, Holzpech, Harzen, Terpentin oder Kautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Bestandteile mit Campher und Schwefel mischt, in bekannter Weise härtet und schließlich auf höhere Temp. erhitzt.

**Kl. 53e. Nr. 277687** vom 26/7. 1913. [4/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244666; C. 1912. I. 1070.)

**Stanzwerk Oberscheden Jünemann & Co.**, Oberscheden, Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Milch*. Es werden die Behälter an sich nicht beweglich, sondern fest ausgebildet, in ihnen aber bewegliche Schwimmer angeordnet, die den wechselweisen Ausfluß aus dem Verteiler und aus den Behältern steuern.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P

52/14/IIa