

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 14.

7. Oktober.

## Apparate.

I. H. Derby, F. Daniels und F. C. Gutsche, *Ein Apparat für die Messung von Dampfdrucken nach der dynamischen Methode und Bestimmungen des Dampfdrucks von Wasser bei 24,97°*. Der von den Vff. im Original eingehend beschriebene Apparat zeichnet sich durch einen sehr wirksamen Sättiger und einen sehr regelmäßig funktionierenden Aspirator aus. Verss. zeigten, daß Luft mittels dieses Sättigers im Betrage von 50 l pro Stunde vollständig mit Wasserdampf gesättigt werden kann. Eine Best. des Dampfdrucks von absol. Äthylalkohol bei 25° ergab einen Wert von 58,47 mm. Für den Dampfdruck des W. bei 24,97° wurde der Wert 23,70 mm, für den bei 25° der Wert 23,75 mm erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 793—804. Mai. [19/3.] Minneapolis, Minn.)  
BUGGE.

A. Bolland, *Scheidetrichter mit Schliff*. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 503. — C. 1914. I. 2025.)  
JUNG.

Felix Fritz, *Der Scheidetrichter in früherer Zeit*. Es ist der Wortlaut einer Stelle aus einer Schrift vom Jahre 1637 wiedergegeben, in welcher ein Scheidetrichter beschrieben ist. (Chem.-Ztg. 38. 712. 4/6.)  
JUNG.

K. Hager, *Tropf-, Schüttel- und Scheidetrichter mit doppelter Bohrung*. Um ein Entfernen der Fl. aus dem Ablaufrohr zu erleichtern, bedient man sich mit Vorteil des neuen *Scheidetrichters*, welcher einen Glashahn mit einer zweiten Bohrung besitzt, die zu der ersten in etwa senkrechter Ebene liegt. Durch diese zweite Bohrung kann man das Ablaufrohr mit der Luft in Verb. bringen. Die Trichter sind durch die Firma A. DARGATZ, Laboratoriumsgeräte, Hamburg 1, Pferdemarkt, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 38. 712. 4/6.)  
JUNG.

Theodor Paul und Karl Schantz, *Ein Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes ohne Thermometerkorrektur*. Der App. vereinigt das Prinzip des Siedeapp. von BECKMANN und dasjenige des Siedeaufsatzes von KAHLBAUM. Durch Verwendung von Tariiergranaten wird gleichmäßiges Sieden erzielt; das vollständige Eintauchen des Thermometers in den Dampf gestattet direkte Ablesung der wahren Siedetemp. Vff. erläutern die Wirkungsweise des App. im Original an Hand von Figuren. Der App. wird geliefert von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW. 6, Luisenstr. 21, u. von ROBERT GOETZE, Leipziger Glasinstrumentenfabrik, Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2285—88. 25/7. [27/6.] München. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.)  
JOST.

Neuer Thermostat aus Quarzglas. Der „Cölnner Quarzglasthermostat“ besteht aus zwei ineinander geschobenen Quarzzyllindern, die auf einem gemeinschaftlichen Eisenfuße ruhen. Der äußere ziemlich dickwandige überragt den inneren Zylinder

oben und unten und dient als Mantel für diesen, während der innere als Heizzylinder Verwendung findet. Unter dem inneren Zylinder befindet sich eine Bodenplatte, auf welcher ein Stativ aus Quarzglas als Träger für Schalen o. dgl. angebracht ist. Am oberen Rand des äußeren Zylinders sind Schlitzlöcher angebracht, welche von einem mit Löchern versehenen äußeren Metallband verschlossen werden. Durch seitliches Bewegen dieses Metallbandes wird der Luftzug und Abgang der Heizgase reguliert. Der auf dem äußeren Zylinder gelagerte Deckel besitzt eine Öffnung zur Aufnahme des Thermometers. Der Thermostat wird von der Cölnner Fabrik f. feuer- u. säurefestes Glas, G. m. b. H., in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 38. 983. 4/8.)  
JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Stuart J. Bates, *Die elektronentheoretische Auffassung der Valenz*. Vf. erörtert verschiedene Einwände gegen die Elektronentheorie der Valenz und wendet sich gegen die von NELSON, BEANS und FALK (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1810; C. 1913. II. 835) gegebene, auf die Elektronentheorie der Valenz gegründete Klassifizierung der Reaktionen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 789—93. Mai. [27/2.] Univ. of Illinois, Urbana. Ill.)  
BUGGE.

Harry N. Holmes, *Elektrostenolyse*. Vf. fand, daß die *Elektrostenolyse* (d. h. die Abscheidung von Metallen oder Oxyden in sehr feinen Capillaren beim Durchgang des elektrischen Stroms durch die in den Capillaren enthaltenen Lösungen) durch Verwendung von Glasröhren, die mit fein gepulverten Substanzen, wie Glas, Schwefel oder Kieselsäure, angefüllt sind, sehr erleichtert wird. Die neue Methode gestattete, elektrostenolytische Ndd. in wss. Lsgg. folgender Substanzen zu erhalten: Cuprobromid, Cuprojodid, Kupfersulfat, FEHLINGSche Lsg., Natriumplumbit, Natriumstannit, Ammoniummolybdat, Manganochlorid, Nickelbromid. Bei der Elektrolyse von Kobaltobromid mit fein verteiltem Schwefel wurde die Entladung von Bromionen beobachtet; das Brom zeigte sich in der Umgebung einer geringen Abscheidung von Kobaltperoxyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 784—89. Mai. [4/3.] Richmond, Indiana, EARLHAM Coll.)  
BUGGE.

Andrew M. Fairlie, *Rohr zur Messung der Geschwindigkeit der Gase*. Vf. führt auf Grund reichlicher Literaturangaben und theoretischer Erwägungen den Nachweis, daß es zurzeit noch keine praktischen Apparate zur Messung von Gasgeschwindigkeiten gibt, die wirklich genaue Resultate geben, u. erteilt Winke, die bei der Konstruktion solcher Apparate zu berücksichtigen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 583—85. Juli. [6/4.\*] Copperhill, Tennessee.) GRIMME.

Wilhelm H. Westphal, *Neuere Forschungen im ultraroten Spektrum*. Übersicht über die wichtigsten Forschungsergebnisse in der Kenntnis des ultraroten Spektralgebietes während der letzten Jahre. Besprechung in folgender Einteilung: Kurzwelliges und langwelliges Ultrarot, Emissions- und Absorptionsspektren, die interferometrische Wellenlängenmessung im langwelligen Ultrarot, die Erzeugung langwelliger Spektralbereiche bestimmter Wellenlänge durch Methoden der selektiven Dispersion, Absorption, Reflexion u. Emission, die Analogien zwischen langwelliger ultraroter Strahlung u. elektrischen Wellen. (Die Naturwissenschaften 2. 621—26. 26/6. Berlin.)  
PFLÜCKE.

## Anorganische Chemie.

**Rudolf Hartmann**, *Über die spontane Krystallisation des Eises aus wässerigen Lösungen*. Bei der Abkühlung wss. Lsgg. treten infolge spontaner Krystallisation Eiskerne von ganz verschiedenem Aussehen auf. Vf. beobachtete bei der Unters. der Lsgg. von Rohrzucker,  $MnSO_4$ ,  $MgCl_2$ , Essig, NaOH, Glycerin, Ä., HCl,  $FeCl_3$ ,  $SO_2$ , NaJ, NaBr 4 ihrem Aussehen nach verschiedene Kernarten: a) rechteckige und sechsseitige Krystallskelette nebeneinander; b) undurchsichtige Sphärolithe; c) undurchsichtige, kugelförmige Gebilde, aus undurchsichtigen Plättchen aufgebaut; d) Eisfedern. Bei nicht zu großer Unterkühlung der Lsg. treten Kerne a auf. Übersteigt die Unterkühlung einen gewissen Grenzwert  $U_a$ , der von der Natur des gel. Stoffes abhängt, so entstehen nicht mehr Kerne a, sondern b oder c. Vergrößert man den Wassergehalt  $W$  der Lsg., so gibt es einen bestimmten Wassergehalt  $W_d$ , nach dessen Überschreitung nur noch die Kerne d entstehen. Nach F. und Krystallisationsgeschwindigkeit waren die verschiedenen Formen identisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 128—32. 6/8. [17/6.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

**H. B. Baker, Erich Tiede, R. J. Strutt, Emil Domcke**, *Aktiver Stickstoff*. (Vgl. TIEDE, DOMCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 420; C. 1914. I. 851, u. BAKER, STRUTT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1049; C. 1914. I. 1809.) Zwecks Aufklärung der vorhandenen Widersprüche haben die genannten Autoren in London gemeinsame Verss. angestellt. Es scheint, daß eine Probe N leichter zum Leuchten gebracht werden kann, wenn sie mit einer Spur O vermischt ist. Unter den Bedingungen von BAKER, STRUTT zeigt jedoch der reinste zur Verwendung gelangte N ein glänzendes Leuchten. Möglicherweise besteht die Wrkg. der unendlich kleinen Menge O darin, daß die Bedingungen der Entladung für die Erzeugung von aktivem N günstiger werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2283—84. 25/7. [10/7.] London. Imp. Coll. of Sc. and Techn.) JOST.

**Erich Tiede und Emil Domcke**, *Stickstoffleuchten und Metalldampf. Bemerkungen zu der Arbeit von A. König und E. Elöd: „Zur Frage des Stickstoffnachleuchtens“*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 523; C. 1914. I. 1057.) Vf. hatten bereits bei früheren Verss. unter sorgfältigstem Ausschluß von Metalldampf gearbeitet und erhielten deshalb auch bei neueren Verss. die gleichen Resultate wie früher. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2284—85. 25/7. [10/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**E. H. Griffiths und Ezer Griffiths**, *Die Wärmekapazität von Metallen bei tiefen Temperaturen* (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 88. 549; C. 1913. II. 928). Die bei den absol. Temp. ( $T$ ) 120—400° bestimmten und durch Beobachtungen von NERNST und DEWAR ergänzten spez. Wärmen ( $C_p$ ):

<i>Aluminium</i>	$T$	32,4	80	120	200	250	300	340	380
	$C_p$	0,25	2,27	3,74	5,14	5,54	5,81	5,98	6,13
<i>Eisen</i>	$T$	50	110	150	210	250	310	350	390
	$C_p$	0,98	3,47	4,50	5,36	5,70	6,09	6,28	6,41
<i>Kupfer</i>	$T$	23,5	50	90	130	170	210	250	290
	$C_p$	0,22	1,32	3,48	4,78	5,23	5,50	5,70	5,83
<i>Zink</i>	$T$	30	80	120	160	210	250	310	350
	$C_p$	0,94	4,09	5,15	5,61	5,82	5,95	6,10	6,19

Silber	T	35	60	100	150	200	260	300	340	380
	C <sub>p</sub>	1,58	3,32	4,83	5,55	5,83	5,98	6,05	6,12	6,21
Cadmium	T	50	100	140	200	260	300	340	380	
	C <sub>p</sub>	3,46	5,37	5,79	5,99	6,14	6,24	6,33	6,44	
Blei	T	23	37	50	80	100	140	200	300	380
	C <sub>p</sub>	2,96	4,50	5,14	5,72	5,87	5,97	6,10	6,32	6,49
Natrium	T	50	90	150	240	300	330	360	368	373 393 413
	C <sub>p</sub>	3,50	5,04	5,90	6,36	6,66	6,85	7,33	7,48	7,44 7,39 7,34

lassen sich am besten nach DEBYE berechnen; EINSTEINS Formel gibt für tiefe Temp. zu niedrige, NERNST und LINDEMANN'S Formel zu hohe Werte. Die in DEBYE'S Formel eingesetzte Frequenz entspricht den bei 120° absol. beobachteten Werten. Die elastischen Konstanten der Metalle sind zum Teil so wenig übereinstimmend, daß die berechneten Frequenzen nur den in die Formel für die Atomwärme eingesetzten Wert bestätigen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 90. 557 bis 560. 1/8. [25/6.\*] Univ. of Wales.) FRANZ.

C. Gaudfroy, *Über die Entwässerung des Gipses.* (Vgl. S. 816.) Die Hemihydratkrystalle sind einachsig positiv, Brechung u. Doppelbrechung größer als beim Gips; prismatische Nadeln. Die Umwandlung in l. Anhydrid erfolgt unbemerkt; sie läßt sich gut im Polarisationsmikroskop beobachten; Umwandlungstemp. 120 bis 130°. Zwecks Feststellung, ob zwischen dem Hemihydrat und dem l. Anhydrid Zwischenstufen existieren, wurden beide in einem verschlossenen Gefäß auf 110° erhitzt; eine Gewichtsveränderung trat nicht ein; es handelt sich demnach um zwei verschiedene chemische Zustände. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 263 bis 264. 20/7.) SCHÖNFELD.

F. Taboury, *Über Berylliumsulfat und dessen Hydrate.* Die fortschreitende Entwässerung von  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ergab die Existenz von Hydraten mit 1 u. 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und vermutlich eines solchen mit  $0,5\text{H}_2\text{O}$ . Wird eine bei 15° gesättigte  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,8) behandelt, so bilden sich Krystalle von  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; das Salz ist wl. in W. Die Beständigkeit des  $\text{BeSO}_4$  bei 530—540° erlaubt es, das Be als Sulfat zu bestimmen. Saure Sulfate scheint das  $\text{BeSO}_4$  nicht zu bilden. Dadurch unterscheidet sich das Be von den anderen Metallen der gleichen Gruppe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 180—82. 13/7.) SCHÖNFELD.

André Kling, D. Florentin und P. Huchet, *Eigenschaften des grünen, Recouraschen Chromsulfats.* Das grüne Chromsulfat ist von RECOURA durch Erhitzen des krystallisierten violetten Sulfats auf 90° erhalten worden. Bestimmungen des Wasserverlustes des letzteren Sulfats bei 80, 90 und 100° ergaben, daß das einzige, bei 90° wirklich beständige Hydrat dasjenige mit 5 Mol. Wasser ist, und daß möglicherweise bei 80° ein solches mit 6 Mol. Wasser existiert, welches sich jedoch mit der Zeit in das beständige Hydrat mit 5 Mol. Wasser umwandelt. Zur vorliegenden Untersuchung wurde daher das beständige Hydrat mit 5 Mol. Wasser benutzt. Die Resultate waren folgende. — Die bei 0° herietete, grüne, wässerige Lösung enthält in den ersten 24 Stunden keine durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbare Schwefelsäure. Nach Ablauf dieser Zeit erscheinen in der Lsg. nicht maskierte Schwefelsäureradikale, deren Menge mit dem Alter der Lsg. zunimmt. Die Gefrierpunktserniedrigung und elektrische Leitfähigkeit dieser Lsgg. wächst vor dem Erscheinen nicht maskierter Schwefelsäureradikale sehr rasch, um dann nahezu konstant zu werden. Die Kurve, welche das Erscheinen der nicht maskierten Schwefelsäure darstellt, zeigt in keinem Augen

blick die B. einer intermediären Verb. an. Die grünen Lsgg. streben einem von der Temp. und Konzentration abhängigen Gleichgewichtszustand zu, welcher identisch ist mit demjenigen, welchem sich auch die violetten Lsgg. von derselben Konzentration nähern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 60—62. [6/7.\*]) DÜSTERB.

A. SÉNÉCHAL, *Über feste Chromsulfate*. Das violette Sulfat  $[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  beginnt sich zu dehydratisieren bei 30° im Vakuum, bei 50—55° unter gewöhnlichem Druck. Das Salz färbt sich dabei grün u. besteht dann aus 2 Phasen; die eine besteht aus violetttem Sulfat, die andere besteht aus dem grünen, amorphem Sulfat  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O = [Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_6]$ . Bei 80° dissoziiert dieses Salz in trockener Luft unter B. eines grünen Hydrats  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit dem Wassergehalt der Salze ab.  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  gibt bei 150° grüngraue bis rötlichgraue Prodd.; bei 400° bildet sich das wasserfreie Salz, gelbbraunes Pulver. Alle diese Prodd. sind unl. in Wasser.

	D. <sup>80</sup>	Molekularvol.		D. <sup>80</sup>	Molekularvol.
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	1,376	468,0	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 4,0 H_2O$	1,698	273,2
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 13,05 H_2O$	1,396	449,7	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3,22 H_2O$	1,735	259,2
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 11,97 H_2O$	1,416	428,5	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2,0 H_2O$	1,844	232,1
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 10,7 H_2O$	1,449	403,0	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 1 H_2O$	1,971	208,0
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 8,8 H_2O$	1,503	366,1	$Cr_2(SO_4)_3 - H_2O$	2,221	176,3
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6,83 H_2O$	1,569	327,8			

Die fortschreitende Entwässerung des  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  gibt zwei Salzgruppen: I.  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ , II.  $[Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_6]$ ,  $[Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_3]$ . Ihre Molekularvolumina lassen sich gegenseitig ableiten unter Benutzung der Additivitätsregel. Die Gruppe II. umfaßt die Dehydratationsprodd. des Hydrats mit 3 Mol.  $H_2O$  und das wasserfreie Sulfat. Ihre Molekularvolumina befolgen nicht die Additivitätsregel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 243—46. 20/7.) SCHÖNFELD.

B. de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung einiger Hydrate des Mangansulfats; Isomerien*. (Vgl. S. 817.) Nachdem festgestellt worden war, daß die Lösungswärme mit der Temp. um  $\pm 0,055$  Cal. pro Grad schwankt, ergaben sich für die beiden Reihen von Hydraten — Reihe A. ist bei relativ niedriger Temperatur, B. bei mindestens 100° erhalten — folgende Werte. Sämtliche Werte, auch die von THOMSEN gefundenen, sind auf 15° umgerechnet worden:

	Reihe A.	Reihe B.	Bestst. von THOMSEN
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	— 3,251 Cal.	—	—
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	— 0,040 „	—	— 0,089 Cal.
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	+ 1,853 „	—	+ 2,101 „
$MnSO_4 \cdot 3H_2O$	+ 5,570 „	—	+ 3,962 „
$MnSO_4 \cdot 2H_2O$	+ 9,369 „	+ 5,668 Cal.	+ 6,033 „
$MnSO_4 \cdot 1,5H_2O$	—	+ 6,670 „	—
$MnSO_4 \cdot H_2O$	+13,740 „	+ 7,635 „	+ 7,610 „
$MnSO_4 \cdot 0,6H_2O$	+16,040 „	—	—
$MnSO_4 \cdot 0,5H_2O$	+16,300 „	—	—
$MnSO_4$	+19,620 „	+13,570 „	+13,515 „

Übereinstimmung besteht für die wasserfreien Salze und die Monohydrate der Reihe B. und der THOMSENSCHEN Bestst.; das gleiche gilt für das Pentahydrat der

Reihe A. und der THOMSENSchen Best. Dagegen besteht keine Übereinstimmung zwischen den Hydraten mit 2, 3 u. 4 Mol. W. der Reihe A. u. den THOMSENSchen Werten. Das wasserfreie Salz existiert in zwei Isomeren; das eine, welches bei 300° erhalten wird (Reihe B.), ist offenbar ein Polymeres des zweiten (Reihe A.), welches durch langsames Trocknen in der Kälte gewonnen wird. Diese exotherme, nicht umkehrbare Polymerisation, hervorgerufen durch Erhitzen der unvollständig entwässerten Prodd., entspricht einer Wärmetw. von +6,050 Cal. für jedes einfache Mol. In Übereinstimmung hiermit ziehen die Hydrate mit 0,5 und 0,6 Mol. W. der Reihe A. aus der Luft ebenso begierig W. an, als  $P_2O_5$ . Es existieren ebenfalls je zwei Isomere der zwischen dem wasserfreien Salz u. dem Tetrahydrat liegenden Hydrate. Bei den beiden Monohydraten entwickelt der Übergang des einen Isomeren in das andere 6,105 Cal., bei den beiden Dihydraten 3,701 Cal., bei den Tetrahydraten 0 Cal. Die Polymerisation kann in Ggw. eines Katalysators selbst in der Kälte vor sich gehen. Bei Abwesenheit eines Katalysators tritt Polymerisation erst oberhalb 45° ein. Das nicht kondensierte, wasserfreie Salz dürfte eine Lösungswärme von +21 Cal. (der oben angegebene Wert +19,620 ist ein berechnetes Minimum) besitzen; die Darst. eines nicht kondensierten wasserfreien Sulfats wird aber nicht möglich sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 12—16. [6/7.\*].)

DÜSTERBEHN.

A. Villiers, *Über das Mangansulfid und die Bestimmung dieses Metalles*. Das grüne, schwere, sich zur Abscheidung des Mn am besten eignende Sulfid ist das am stärksten kondensierte. Die B. dieses grünen Sulfids durch Umwandlung des rosafarbenen Sulfids vollzieht sich unter Wärmetw. und Austritt von W. Die umgekehrte Umwandlung des grünen Sulfids in das rosafarbene ist unmöglich. Das rosafarbene Sulfid existiert in mehreren Kondensationsstufen. Die am wenigsten kondensierte Varietät des rosafarbenen Sulfids neigt dazu, in das grüne Sulfid überzugehen, kann sich aber auch in ein rosafarbenes Sulfid von mittlerer Kondensation verwandeln, welches beständig ist u. weder bei gewöhnlicher, noch bei Wasserbadtemp. in grünes Sulfid übergeht.

Die am wenigsten kondensierte rosafarbene Varietät verwandelt sich nach den gewöhnlichen Gesetzen in das beständige rosafarbene Sulfid; man wird eine scharfe Trennung des Mn erzielen, wenn man die Fällung in einer möglichst schwach alkal. Fl., welche eine große Menge fremder Salze enthält, vornimmt. Vorzuziehen für die Abscheidung des Mn ist jedoch das grüne Sulfid. Will man dieses Sulfid in der Kälte erhalten, so muß man die B. des beständigen rosafarbenen Sulfids, d. h. die Ggw. fremder Salze vermeiden, indem man die überschüssige S. vorher verjagt u. die verd. Lsg. vor der Fällung mit Schwefelammonium mit  $NH_3$  versetzt. Nimmt man jedoch die Fällung durch Schwefelammonium bei ca. 100° vor und digeriert den Nd. auf dem Wasserbade, so erhält man stets das grüne Sulfid, wenn man der Fl. vorher  $NH_3$  zusetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 67—69. [6/7.\*].)

DÜSTERBEHN.

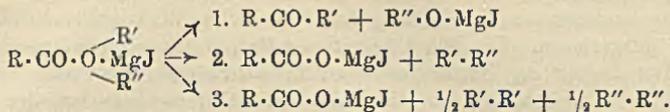
G. Scagliarini und G. B. Rossi, *Über einige mittels organischer Basen fixierte Palladonitrate mit zweiwertigen Metallen*. (Gazz. chim. ital. 44. I. 479—82. 18/4. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ. — C. 1914. I. 860.)

CZENSNY.

## Organische Chemie.

G. Stadnikow, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Säureester*. (Vgl. STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2494; C. 1913. II. 2120.) Säureester,  $R \cdot CO \cdot OR'$ , bilden mit Alkylmagnesium-

halogeniden,  $R''MgJ$ , Oxoniumverb. von der Formel  $R \cdot CO \cdot [O(R')(R'') \cdot MgJ]$ . Diese Verb. können Umwandlungen erfahren, wie sie in folgendem Schema ausgedrückt sind:



Das Keton  $R \cdot COR'$  kann mit einem weiteren Molekül Alkylmagnesiumhalogenid unter B. eines tertiären Alkohols reagieren; aus einem hochmolekularen tertiären Alkohol kann unter Wasserabspaltung ein KW-stoff der Äthylenreihe entstehen. — *Benzhydrylacetat*. Aus Diphenylbromurethan und essigsäurem K in Eg. Kp.<sub>12</sub> 171 bis 172°. Gibt mit Äthylmagnesiumjodid in Ä. eine Komplexverb. — Läßt man auf 1 Mol. Acetat 2 Mol. Äthylmagnesiumjodid in Ä. einwirken und erwärmt dann das Reaktionsgemisch zum Sieden, so entweichen gasförmige Prodd., unter welchen Äthan und Äthylen nachgewiesen werden. Wird dann das Reaktionsprod. mit W. zerlegt, so erhält man neben weiteren Mengen der genannten KW-stoffe *Methyldiäthylcarbinol* und *Dibenzhydryläther*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$ , der aus Ä. in Krystallen vom F. 108—109° gewonnen wird. — Benzhydrylacetat u. Isoamylmagnesiumjodid geben in analoger Weise neben Benzhydryl das *Methyldiisooamylcarbinol*,  $C_{12}H_{24}O$ , Kp.<sub>14</sub> 112—114°. — Bei der Umsetzung von Benzhydrylacetat mit Propylmagnesiumjodid in Ä. werden Propan, Propylen, Tetraphenyläthan, Dibenzhydryläther, Benzhydryl und *Methyldipropylcarbinol* erhalten. — *Methyldipropylcarbinol*,  $C_8H_{18}O$ . Kp.<sub>155</sub> 159—161°. — Die Rk. verläuft, wie die B. von Tetraphenyläthan zeigt, zum Teil in „anomaler Weise“. — Bei der Einw. von Normalbutylmagnesiumjodid auf Benzylacetat entstehen Tetraphenyläthan, Benzhydryl und *Methyldibutylcarbinol* neben Butan, Butylen u. geringen Mengen Wasserstoff. — *Methyldibutylcarbinol*,  $C_{10}H_{20}O$ . Kp.<sub>10</sub> 84—85°. — Aus Benzhydrylacetat u. Phenylmagnesiumbromid in sd. Ä. wird das *Methyltriphenyläthylen*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(C_6H_5)_2$ , erhalten; Krystalle aus A., F. 121—122°; ll. in Ä., wl. in A., Eg. — Setzt man Benzoesäurebenzylester mit Phenylmagnesiumbromid in sd. Ä. um, so erhält man das von STAUDINGER u. KON (LIEBIGS Ann. 384. 38; C. 1911. II. 1686) beschriebene *Triphenyläthylen* und das Triphenylcarbinol neben Phenol, Benzoesäure und Benzylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2133—42. 11/7. [18/6.] Odessa. Chem.-techn. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

H. J. H. Fenton, *Dimethyldiolperoxyd (Diformalperoxyhydrat)*. Läßt man ein Gemisch gleicher Raumteile Formalin und Perhydryl (MERCK) (vergl. USHER, PRIESTLEY, Proc. Royal Soc. London Serie B. 84. 101; C. 1911. II. 1155) im Vakuum über  $H_2SO_4$  eindunsten, so erhält man rechtwinklige Tafeln oder Prismen der Zus.  $2CH_2O \cdot H_2O_2$ , Krystalle aus Ä., explodiert bei ca. 70°, ll. in W., A., Eg., wl. in Ä.; ziemlich beständig; zers. sich im Sonnenlicht; in Ggw. von Alkali entsteht H; entzündet sich bei Berührung mit reduziertem Fe oder Pt-Schwarz; wird in wss. Lsg. durch Pt-Schwarz unter B. von reinem Formaldehyd zers.; bei Einw. von Benzoylchlorid und wss. NaOH entsteht Benzoylperoxyd. Die große Beständigkeit des Stoffes in Lg., er zeigt normales Mol.-Gew. in Eg., macht es sehr wahrscheinlich, daß *Dimethyldiolperoxyd*,  $CH_2(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ , und keine Molekularverb. vorliegt. Es wird wohl mit dem *Hexaoxymethylenperoxyd* von LEGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3343; vgl. auch BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2479; C. 1900. II. 939) identisch sein. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 90. 492—98. 1/8. [28/5.\*])

FRANZ.

W. Oechsner de Coninck und R. Raynaud, *Die Flüchtigkeit einiger organischer Säuren bei der Destillation mit einem Überschuß von Wasser*. Es wurde die

Flüchtigkeit von *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Buttersäure* bei der Dest. mit W. untersucht. Je 5 ccm der S. wurden mit 25 ccm W. destilliert, u. je 5 ccm Destillat aufgefangen u. titriert. Der Gehalt an HCOOH nimmt von einer Fraktion zur anderen zu; auch Essigsäure wird vom W. nach einer wachsenden Progression mitgerissen. Die Flüchtigkeit der Propionsäure ist während der Dest. konstant. Der Gehalt an Buttersäure und *Isobuttersäure* nimmt von Fraktion zu Fraktion ab. Es bestehen demnach bedeutende Unterschiede bei der Dest. der einzelnen Säuren. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 201—2. 5/7.)

SCHÖNFELD.

Paul Pascal, *Beitrag zur Kenntnis der Fette. Brechungsindex der Gemische von Olein, Palmitin und Stearin*. Es wurde  $n_D$  von Palmitin, Stearin und Olein und der Gemische dieser Glyceride, sowie von Öl-, Stearin- und Palmitinsäure bestimmt. Palmitin,  $n_D^{70} = 1,4402$ ; Stearin,  $n_D^{70} = 1,4413$ , Olein,  $n_D^{70} = 1,4523$ ; Palmitinsäure,  $n_D^{70} = 1,4304$ ; Stearinsäure,  $n_D^{70} = 1,4335$ ; Ölsäure,  $n_D^{70} = 1,4415$ ;  $n_D$  der Gemische sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Aus der Jodzahl eines Gemisches der drei Glyceride, bezw. Fettsäuren und der  $n_D^{60}$  läßt sich auf graphischem Wege die Zus. des Gemisches ermitteln (Einzelheiten im Original). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 360—67. 20/4. 397—401. 5/5.) SCHÖNFELD.

H. Gault, *Über das Oxalcitronensäurelacton und seine Umwandlung in Tricarbaldehydsäure*. (Vgl. S. 716.) Läßt man HCl oder W. unter Druck bei ca. 180° auf das Oxalcitronensäurelacton einwirken, so entsteht Tricarbaldehydsäure neben viel Harz, bezw. unverändertem Lacton. Wird das Lacton mit dem gleichen Gewicht absol. A. längere Zeit im Rohr auf 180—200° erhitzt, so liefert es ein Gemisch von Tricarbaldehydsäureester u. Propantetracarbonsäureester mit wenig Oxalsäureester, welches bei der Verseifung durch SS. neben etwas Oxalsäure reine Tricarbaldehydsäure in einer Ausbeute von 50—60% ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 256—58. [20/7.\*])

DÜSTERBEHN.

A. Quartaroli, *Untersuchungen über die Einwirkung der Salze des Magnesiums auf die Komplexverbindungen des Aluminiums, Eisens und Wismuts mit organischen Substanzen*. Nach einer ausführlichen historischen Erörterung über die Einw. organischer, speziell hydroxylhaltiger Verbb. auf die Fällbarkeit mehrwertiger Metalle als Hydroxyde, die besonders in der Analyse der Phosphatdünger bei dem Inlöslichhalten der Salze des Eisens, Aluminiums und Calciums eine wichtige Rolle spielt, berichtet Vf. über seine eigenen Verss. über das interessante Verhalten des Magnesiums gegenüber den Komplexen des Eisens und Aluminiums mit organischen Substanzen. Das Mg ruft nämlich eine molekulare Umlagerung dieser Komplexsalze hervor, indem es sie in gewöhnliche basische Salze überführt, welche entweder in kolloidalem Zustande in der Lsg. bleiben und nach kürzerer Zeit sich absetzen, oder indem die ausfallenden Salze, falls das Mg in großem Überschuß vorhanden ist, beträchtliche Quantitäten desselben mit sich reißen. Die Resultate werden also je nach der Temp., der Konzentration der Mg-Lsg., und je nachdem man längere oder kürzere Zeit zwischen Fällung und Filtration verstreichen läßt, verschieden ausfallen. Die Konzentration der Mg-Lsg. ist aber nicht konstant, da sie durch einfaches Abwägen eines so hygroskopischen Körpers, wie es das Magnesiumchlorid ist, hergestellt wird.

Während durch Zufügen von Mg-Lsg. eine Lsg. von Phosphorsäure in Ggw. von Fe oder Al nicht gefällt wird, wenn die Konzentration dieser im Vergleich zur Phosphorsäure beträchtlich und die Quantität des zugefügten Mg nicht zu groß ist, erhält man durch Zufügen eines beträchtlichen Überschusses Mg zu einer alkal. Lsg., die nur Eisen (oder Aluminium) und Ammoniumcitrat enthält, nach

einiger Zeit einen Nd., der nur Citronensäure, Fe (oder Al) und Mg enthält, und der im Falle des Fe farblos ist. Der bei 99° getrocknete Nd., leuchtend braunrot im Falle des Eisens, krystallinisch beim Al, dekrepitiert merkwürdigerweise nach einiger Zeit unter Zerstäubung, was wohl auf Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft zurückzuführen ist. Diese Fällung findet nicht nur in Ggw. von Citronensäure, sondern auch anderer organischer Substanzen wie Weinsäure, Milchsäure, Glycerin, Mannit, Glucose, Saccharose, Lactose, Salicylsäure, Chinasäure (Acido chinico?) etc. statt. Bei Abwesenheit von Fe oder Al findet, mit Ausnahme der Weinsäure, bei welcher das Magnesiumtartrat fällt, keine Fällung statt. Dieselben Fällungen erfolgen auch mit Lsgg. des Bi in Ammoniumcitrat, die durch Lösen von basischem Wismutnitrat in der Wärme in Ammoniumcitrat oder konzentrierter durch Zufügen einer Lsg. von Bi in  $\text{HNO}_3$  zu Ammoniumcitratlsg. und Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$  erhalten werden. Diese Lsgg. zeigen in viel ausgeprägterem Maße den Charakter von Lsgg. komplexer Salze als diejenigen mit Mannit; denn dieser drängt die Konzentration der Bi-Ionen nur so weit zurück, daß ein Ausfallen basischer Salze bei Verdünnung der Lsg. verhindert wird, während die anderen Rkk. nicht beeinflußt werden. Dagegen werden die Citratlsgg. weder durch  $\text{NH}_3$  in beliebiger Konzentration, noch durch Alkalicarbonate, durch  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaJ}$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gefällt, sondern nur durch Ammoniumsulfid.

Zur Best. der Maximalmenge Mg, welche imstande ist, sich unter bestimmten Bedingungen der Konzentration mit den Hydraten des Fe, Al oder Bi in Abwesenheit organischer Substanzen zu verbinden, wurde zu einer Eisen- oder Aluminiumchloridlsg. eine Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugefügt, welche genügt, die Fällung des Mg durch  $\text{NH}_3$  zu verhüten, und dann Mg zugegeben. Der bei gewöhnlicher Temp. ausfallende Nd. wurde nach 24 Stdn. abfiltriert. So wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen ein Molekül Eisenhydrat sich mit mehr wie 6 und ein Aluminiumhydrat mit bis zu 5 Molekülen Mg zu wahren und eigentlichen Komplexen verbinden kann. Der erhaltene Nd. ist auch im Falle des Fe weiß. Getrocknet dekrepitieren sie ebenso wie die in Ggw. organischer Substanzen erhaltenen.

Für die Verss. wurden Lsgg. des Mg (mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Al, Fe (als Chloride) und Bi (Nitrat mit passendem Überschuß  $\text{HNO}_3$ ) hergestellt und gewichtsanalytisch ihr Titer (8,99 g Mg, 24,50 g Fe, 9,54 g Al und 88,51 g Bi pro Liter) festgestellt. In einen 100 ccm-Kolben wurde eine bestimmte Menge der Fe-Lsg. etc. gegeben, 50 ccm Mg-Lsg. und 20 ccm konz.  $\text{NH}_3$  zugefügt und auf Marke aufgefüllt. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und im aliquoten Teile des Filtrates das Mg bestimmt, woraus sich aus der Differenz der Mg-Gehalt des Nd. berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle (s. Original) angeführt, die gleichzeitig das Atomverhältnis Mg/Al (3,0—4,7), bzw. Mg/Fe (4,1—6,2) enthält. Wiederholung der Verss. aber unter Anwendung einer größeren Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergab fast dasselbe Resultat. Läßt man vor dem Filtrieren 48 Stdn. stehen, so nimmt die Menge des gefällten Mg auch nicht nennenswert zu. Fügt man das Mg erst nach Fällung des Fe durch das  $\text{NH}_3$  zu, so findet die Addition des Mg nur langsam und unvollständig statt, und die Menge des gebundenen Mg erreicht nach 24 Stdn. noch lange nicht die Hälfte des sonst gebundenen. Beim Al ist es gleichgültig, ob man das Mg vor oder nach der Fällung durch  $\text{NH}_3$  zugibt. Beim Bi ist die Menge des mitgefallten Mg nur sehr gering.

Einw. der Salze des Mg auf die Komplexverb. der Citronensäure mit Al, Fe und Mg. Zu der Al- (bzw. Fe-, Bi-)Lsg. wurden vor dem Ammoniakalischmachen 10 ccm einer normalen Ammoniumcitratlsg. (durch Abwägen von 1 Mol. krystallisierter Citronensäure, Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$  u. Auffüllen zum Liter) zugefügt, sonst wurde wie vorher verfahren. Die (beim Fe) schwach grünlich gefärbte Lsg. wird nach Zusatz der Mg-Lsg. rotbraun, dagegen ist der alsbald er-

folgende Nd. weiß. Die Best. der Citronensäure im Fitrat erfolgte durch Verdampfen eines aliquoten Teiles bei 60°, Vertreiben der HCl durch tropfenweisen Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  und Zers. der Citronensäure in Acetondicarbonsäure und CO durch Erwärmen der  $H_2SO_4$ -Lsg. im  $CO_2$ -Strom auf 80—100° (1 g Citronensäure = 108 ccm CO bei 0° und 760 mm Druck). Diese Methode, vorgeschlagen von SPIKA (vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 454; C. 1911. II. 393) ist genügend genau. Zur Kontrolle wurden auch die Ndd. analysiert. Diese Bestst. ergaben, daß die Ndd. durch das Waschen nicht verändert werden. Zur Analyse mußte bis oberhalb 150° erhitzt werden, da das Al und noch mehr das Fe die Zers. durch die  $H_2SO_4$  stört. Analysenresultate s. Original. Ergab sich vorher als Atomverhältnis 4,1, 3,7 u. 3 Atome Mg auf ein Al, so erniedrigte sich jetzt bei Ggw. organischer Substanz dasselbe auf 2,8, 2,5 und 2,3; beim Fe findet man statt 4,8 und 4,4 4,1 und 3,1 auf 1 Fe. Vermindert man schrittweise die Quantität Mg, so steigt zunächst die Menge der gefällten Citronensäure, dann wird die Fällung des Fe (und Al) unvollständig, schließlich findet überhaupt keine Fällung mehr statt, trotzdem werden durch das zugefügte Mg weitgehende Veränderungen in dem Kombinationszustande des Metalles in der Lsg. hervorgerufen. Zunahme der Citratlsg. beschränkt, bezw. verhindert die Fällung durch das Mg, so z. B. tritt bei 50 ccm Ammoniumcitratlsg. keine Fällung mehr ein. Besonders ausgezeichnet ist das Verhalten des Fe, da sich hier durch Farbwandlungen die einzelnen Phasen der Rk. verfolgen lassen. Fügt man zu 10 ccm Citratlsg. die 0,1225 g entsprechende Menge Fe-Lsg., so erhält man schwach grünlich gefärbte Lsgg., vermindert man die Menge Citrat bis auf 1 ccm, so wird die Lsg. rotbraun und zeigt in ausgeprägtem Maße das Tyndallphänomen, enthält also basische Eisencitrate in kolloidalem Zustand, die nach längerer Zeit koagulieren und quantitativ ausfallen. Die Polymerisation des Fe in diesen basischen Salzen ist so stark, daß sie auch nach sehr langer Berührung mit einem sehr großen Überschuß Mg viel weniger davon aufnehmen als unter den gewöhnlichen Bedingungen, und daß die Ndd. rotbraun bleiben. Die grünliche Fl., die das Fe fast ausschließlich als nicht fällbares komplexes Ion enthält, nimmt auf Zusatz von Mg eine rotbraune Farbe, d. h. die Farbe der normalen basischen Salze an und enthält dieselben augenscheinlich in kolloidalem Zustande. Fügt man so viel Mg hinzu, daß Fällung eintritt, so verschwindet die Farbe, und der Nd. ist farblos. Unter günstigen Bedingungen läßt sich die Rk. in jeder dieser drei Phasen, die bei Zusatz von viel Mg natürlich schnell hintereinander verlaufen, auf jeder beliebigen Stufe festhalten. Eine gewisse Ausnahmestellung nimmt das Bi ein. Beim Zusammen gießen von je 10 ccm Bi- u. Citratlsg. entsteht ein voluminöser Nd., der auf Zusatz von 20 ccm  $NH_3$  in Lsg. (echte Lsg., nicht kolloidal) geht. Beim Zufügen von Mg (50 ccm) entsteht fast augenblicklich ein Nd., der das gesamte Bi in Form von basischen Citraten (ca. 3 Atome Bi auf 1 Mol. Citronensäure) enthält. Das Mg verwandelt also das komplexe Salz in ein basisches unl. Das beweist, daß das Mg, welches im Falle des Fe und Al gefällt wird, nur indirekt infolge einer sekundären Rk. auf die freien Hydroxyle der basischen Salze ausfällt.

Verhalten anderer Oxyssäuren und mehrwertiger Alkohole. Das Mg (in genügendem Überschuß) ruft stets eine quantitative Fällung des Fe u. Al hervor. In einigen Fällen enthält der Nd. auch organische Substanz, dann ist die gefällte Mg-Menge geringer als unter normalen Umständen (d. h. in Abwesenheit von organischer Substanz) sich mit dem Metall kombiniert hätte; enthält der Nd. keine organische Substanz, so ist das Atomverhältnis Metall/Mg normal. Die Best. der organischen Substanz geschah durch Verbrennung im offenen Rohr; bestimmt wurde nur die  $CO_2$ . — Mit Weinsäure ist die Fällung des Fe und Al vollständig, der Fe-Nd. ist weiß, überschüssiges Tartrat verhindert eine Fällung. Eine unzu-

reichende Menge Tartrat gibt beim Fe einen ziegelroten Nd., der auch durch einen großen Überschuß Mg nicht verändert wird. — *Glucose* verhindert nur in starker Konzentration die Fällung des Fe und Al durch  $\text{NH}_3$ . Der Nd. durch Mg enthält beim Al keine *Glucose*, dagegen ist das Verhältnis Al/Mg normal, also wie in Abwesenheit von *Glucose*. Der Fe-Nd. enthält *Glucose* (1 Mol. auf 8 Atome Fe), die Mg-Menge ist geringer wie normal. — Von *Mannit* sind beträchtliche Mengen nötig, um das Al in der ammoniakalischen Lsg. in Lsg. zu halten, beim Fe ist weniger davon nötig. Durch Mg wird Fe und Al quantitativ gefällt, der Fe-Nd. enthält auch organische Substanz. — *Milchsäure* verhindert die Fällung des Fe durch  $\text{NH}_3$  nur wenig, besser die des Al. Auf Zusatz von Mg fällt quantitativ Magnesiumaluminat, doch keine organische Substanz. — *Salicylsäure* verhindert bei den gewöhnlichen Menge Fe und Al deren Fällung durch  $\text{NH}_3$ . Der Nd. durch Mg enthält beim Fe auch organische Substanz, seine Zus. ist aber nicht konstant.

Was die Fällung des Bi durch  $\text{NH}_3$  anbetrifft, so verhindern die bisher aufgeführten organischen Substanzen mit Ausnahme der Citronensäure dieselbe nicht merklich; Mannit und in noch geringerem Grade die Zucker verhindern die Konzentration des Bi-Ions nur so weit, daß beim Verdünnen keine Fällung eintritt, aber nicht gegen starke Konzentrationen von OH Ionen. — *Chinasäure* verhindert bei Fe und bei Al die quantitative Fällung. Der Nd. enthält, besonders beim Fe, nur geringe Mengen des Metalles, aber in beiden Fällen geringe Mengen organischer Substanz. Eine Mischung von Ammoniumchinat mit Bi wird auf Ammoniakzusatz erst nach einiger Zeit gefällt; offenbar bildet sich zunächst ein komplexes Salz, welches mit der Zeit freiwillig in ein basisches unl. Salz übergeht. Die Einw. des Mg besteht hier nur in einer Beschleunigung dieser Umwandlung. Der Nd. enthält beträchtliche Mengen organischer Substanz.

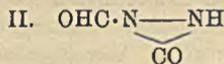
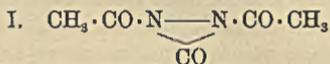
Aus den Verss. lassen sich folgende Ergebnisse ableiten: Die Salze des Mg in alkal. Lsg. verbinden sich mit Eisen- u. Aluminiumhydraten unter B. basischer, unl. Ferrite und Aluminate, die sehr reich an Mg (bis 5—6 Atome Mg auf 1 Fe oder Al) sind. In entsprechendem Überschuß bewirken sie in den Lsgg. des Fe, Al und Bi im Zustande komplexer Ionen mit Oxyssäuren und mehrwertigen Alkoholen die Fällung dieser Elemente. In einigen Fällen entstehen dieselben Ferrite und Aluminate, die sich auch in Abwesenheit organischer Substanz bilden; in anderen Fällen wird auch ein Teil der organischen Substanz — wahrscheinlich nach vorheriger Umwandlung des komplexen Salzes in ein gewöhnliches basisches Salz — gefällt. Dies tritt scharf beim Bi ein; beim Fe und Al findet außerdem als sekundäre Rk. eine Addition von Mg statt. Überschuß an organischer Substanz, wenn man nicht gleichzeitig einen starken Überschuß Mg zufügt, beschränkt oder verhindert die Fällung. Unzureichende Menge bewirkt eine so stabile Polymerisation der kolloidalen Fe-Ndd., daß diese viel weniger Mg fixieren und selbst in Ggw. eines großen Überschusses Mg ihre ziegelrote Farbe beibehalten. Die ausführlichen Erörterungen des Vfs. über die Konstitution dieser Komplexe lassen sich im Referat nicht wiedergeben und muß bezüglich ihrer hier auf das Original verwiesen werden. Vom chemisch-analytischen Standpunkte interessieren besonders die Verss. mit Ammoniumcitrat. Doch muß es nach den Ergebnissen des Vfs. zweifelhaft erscheinen, ob die Anwendung der üblichen Methoden zur Analyse der Phosphate des Handels noch gerechtfertigt ist, da einerseits Fe und Al in Ggw. von Ammoniumcitrat die Fällung des  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  hemmen, u. andererseits Ndd. entstehen können, die mit  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  nichts zu tun haben. (Gazz. chim. ital. 44. I. 418—43. 18/4. Pisa. Chem. Lab. d. Techn. Inst.)

ČZENSNY.

Otto Diels, *Darstellung und neue Reaktionen der Hydrazinmonocarbonäureester*. CURTIUS u. HEIDENREICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 469; C. 96. I. 204) erhielten

bei der Einw. von Kohlensäureestern auf Hydrazin bei 100° Carbohydrazid. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temp. oder bei 0°, so entstehen *Ester der Hydrazinmonocarbonsäure*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R}$ . Während der Methyl- und der Äthylester fast in der der Theorie entsprechenden Menge erhalten werden, erreicht die Ausbeute an Phenyl- und o-Methoxyphenylester nur 60—70%. — *Hydrazincarbonsäureäthylester*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Kohlensäureäthylester und Hydrazinhydrat. Krystalle, F. 45°; Kp.<sub>23</sub> 103—109°; Kp.<sub>9</sub> ca. 93°; destilliert unter gewöhnlichem Druck in kleinen Mengen ohne Zers. Bei der Dest. größerer Mengen zerfällt der Ester unter B. von *Hydrazindicarbonsäurediäthylester* u. *Urazin* [4(N)-Aminourazol, vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2093; C. 1907. II. 412]. — *Hydrazincarbonsäuremethylester*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Aus Kohlensäuremethylester und Hydrazinhydrat. Krystalle, F. 73° (vgl. DIELS, FRITZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3024; C. 1911. II. 1782). Erhitzt man das trockne Chlorhydrat des Esters auf 140—160°, so erhält man neben anderen Prodd. Methylhydrazin. — *Hydrazincarbonsäure-o-methoxyphenylester*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Guajacolcarbonat in absol. A. mittels Hydrazinhydrat bei 0°. Prismen aus A., F. 99—100°; in der Wärme meist zl. Beim Erwärmen des Guajacolesters auf 140° unter vermindertem Druck (11 mm) entsteht neben Guajacol eine *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_{20}$  (?), welche die Zus.  $10(-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}-)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  besitzt. Amorphe, spröde, farblose M., spaltet beim Erhitzen auf höhere Temp., beim Erwärmen mit W., sowie mit verd. SS. Guajacol ab. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die Lsg. nimmt an der Luft eine immer intensivere Färbung an, die schließlich bis Braunrot geht. FEHLINGSche Lsg. ruft in der alkal. Fl. eine tiefe violette Färbung, und zwar ebenfalls unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, hervor. — Kocht man die amorphe *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_{20}$  mit W., so entsteht neben Guajacol ein *Polymeres des Hydrazincarbonyls*,  $[-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}-]_x$ . Krystallkörnchen; unl. in W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in verd. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; l. in  $\text{HNO}_3$  unter Veränderung; l. in konz. HCl. Zeigt gegen Alkalien u. FEHLINGSche Lsg. das gleiche Verhalten wie die *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_{20}$ .

*Benzalhydrazincarbonsäure-o-methoxyphenylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Guajacolester u. Benzaldehyd in absol. A. Krystalle aus absol. A., sintert von ca. 163° an, schm. bei 176°; zwl. in Methylalkohol, A., Essigester, Methyläthylketon. Erhitzt man die Benzalverb. unter 14 mm Druck auf 185—210°, so erhält man neben Guajacol u. geringen Mengen Benzalazin die *Verb.*  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2)_x$ . Prismen oder Nadeln aus Malonester oder Nitrobenzol, schm. bei 268—269° unter Gasentw., meist swl. — Wird der Hydrazincarbonsäure-o-methoxyphenylester mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, und das Reaktionsprod. direkt im Vakuum fraktioniert, so lassen sich neben Guajacol u. Acetylguajacol eine *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$  und eine *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  isolieren. — Die *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$  ist vielleicht als *Diacetylverb. des Hydrazincarbonyls* (I.) oder als ein Isomeres davon aufzufassen; sie



krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln, F. 79—80°; zl. in W., sl. in w. organ. Lösungsmitteln; reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme. — Die *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  besitzt die Zus. eines *Triacetylkörpers des Methoxyphenylesters*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_3\text{N} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , u. scheidet sich aus Methylalkohol in derben Krystallen aus; F. 105—106°; wl. in W.; ll. in h. A.; l. in Bzl.; l. in w. Alkalien unter Abspaltung von Guajacol. — *Monoformylverb. des Hydrazincarbonsäure-o-methoxyphenylesters*,  $\text{CHO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Ester und wasserfreier Ameisensäure. Quadratische Tafeln aus A., Blättchen aus W., F. 114—115°; wl.

in k. W.; swl. in A. Die in W. suspendierte Substanz löst sich auf Zusatz von KOH. Setzt man dann FEHLINGSche Lsg. hinzu, so wird die Fl. zunächst undurchsichtig gelbgrün, klärt sich dann und bildet schließlich eine klare, hellgrüne Lsg. Beim Erhitzen tritt Reduktion ein. — Verb.  $C_2H_5O_2N_2$  (Formylhydrazicarbo-nyl, II., oder ein Isomeres davon). Beim Erhitzen der oben beschriebenen Verb. unter 14 mm Druck neben Guajacol. Prismen aus W., Krystalle aus Methylalkohol, F. 120°; l. in W., ll. in w. A., swl. in Bzl. Die wss. Lsg. besitzt einen zusammenziehenden Geschmack. Die mit KOH u. einigen Tropfen FEHLINGScher Lsg. ver- setzte wss. Lsg. wird beim Kochen farblos. Auf Zusatz von FEHLINGScher Lsg. tritt Reduktion ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2183—95. 11/7. [24/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. A. Muller, *Über einige Hydrate des Carbonylferrocyanids und ihre Bildungs- wärmen.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [6] 17. 93.)  $Ba_3[FeCO(CN)_6]_2 \cdot 11H_2O$ , krystal- linisch gelb; verliert im Vakuum 10 Mol. W. —  $Sr_3[FeCO(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$ , sehr hygroskopisch. Es wurde die Lösungswärme der wasserfreien Salze und die Bil- dungswärme der Hydrate bestimmt. Bildungswärme bei 0° (mit Eis):

$Na_3[FeCO(CN)_6] \cdot 7H_2O$ . . . . .	1,30 cal.	$Sr_3[FeCO(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$ . . . . .	1,30 cal.
$K_3[FeCO(CN)_6] \cdot 3,5H_2O$ . . . . .	0,13 „	$Ba_3[FeCO(CN)_6]_2$ . . . . .	6,34 „

Zur Best. der Bildungswärme aus den wasserfreien Salzen mit fl. W. bei 0° genügt es, die vorstehenden Zahlen um 1,43 n große Cal. zu erhöhen (n = Zahl der  $H_2O$ -Mol. des Hydrats). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 491—94. 5/6.)

SCHÖNFELD.

J. A. Muller, *Über die Bildungswärme einiger neutraler Carbonylferrocyanide, ausgehend von den Elementen.* (Vgl. vorst. Ref. u. Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 263; C. 1907. I. 27.) *Bildungswärmen* bei konstantem Volumen, ausgehend von den Elementen:

$Na_3[FeCO(CN)_6]$ . . . . .	123,5 cal.	$Sr_3[FeCO(CN)_6]_2$ . . . . .	254,0 cal.
$K_3[FeCO(CN)_6]$ . . . . .	140,8 „	$Ba_3[FeCO(CN)_6]_2$ . . . . .	254,0 „

Die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure wurde aus der Ver- brennungswärme des Hydrats, aus der Bildungswärme des Hydrats etc. zu —53,7 Cal. berechnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 494—97. 5/6.) SCHÖNFELD.

B. Toschi, *Über 4,4'-Diphenylsemicarbazid und über einige seiner Derivate.* Bei der Einw. von äquimolekularen Mengen as. Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr bei 100° entsteht 4,4'-Diphenylsemicarbazid. Bequemer erhält man diesen Körper durch Einw. von Diphenylharnstoffchlorid,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$ , gel. in A., auf die berechnete Menge Hydrazinhydrat. Die Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. Die Konstitution dieses Körpers ergibt sich aus seinen Eigenschaften, schwach basische Rk., das Chlorhydrat wird von W. hydrolysiert, die Base reagiert mit FEHLINGScher Lsg. und ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg., gibt mit Aldehyden Semicarba- zone, die leicht rein und krystallinisch abgeschieden werden können. Mit konz.  $H_2SO_4$  und einem Oxydationsmittel erhält man eine Blaufärbung analog derjenigen des Diphenylamins. Mit  $HNO_3$  wird das 4,4'-Diphenylsemicarbazid, wie alle Körper vom Typus  $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , in das entsprechende Azid  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N \equiv N$  (Azidformel von ANGELI) umgewandelt. Als Nebenprod. endlich bei der oben er- wählten Rk. entsteht ein bei 214—215° schm. Körper  $C_{12}H_{22}O_2N_4$ , der auch aus 2 Mol. Diphenylharnstoffchlorid und 1 Mol. Hydrazinhydrat erhalten werden kann, u. auf Grund dieser Bildungsweise als Tetraphenylhydrazodicarbonamid betrachtet werden muß. Die Rk. verläuft also ganz analog der B. von Semicarbazid selber

aus Harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr bei 100° (vgl. CURTIUS, HEIDENREICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 56), wobei ebenfalls als Nebenprod. in geringer Menge Hydrazodicarbonamid entsteht.

Experimenteller Teil. *4,4'-Diphenylsemicarbazid*,  $C_{13}H_{10}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , aus 4 g Diphenylharnstoffchlorid in 60 ccm A. und 1 g Hydrazinhydrat. Prismen aus A., F. 154°; mäßig l. in A., Bzl., sl. in Chlf., wl. in Ä., l. auch in w. W. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  und etwas Eisenchlorid intensive Violettfärbung. — *Tetraphenylhydrazodicarbonamid*,  $C_{26}H_{20}O_2N_4 = (C_6H_5)_4N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , farblose Nadeln aus A., F. 214—215°; l. in A., Bzl. und Aceton, sl. in Chlf., wl. in Ä., unl. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silbernitratlsg. und gibt indigoblaue Färbung mit konz.  $H_2SO_4$  + etwas  $FeCl_3$ . — *Chlorhydrat des Diphenylsemicarbazids*,  $C_{13}H_{10}ON_3 \cdot HCl$ , Nadeln aus der alkoh. Lsg., F. 218—220°. — *Pikrat*,  $C_{13}H_{10}ON_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_2 \cdot OH$ , Krystalle aus der alkoh. Lsg. durch Zufügen von W., F. 164—167° unter Zers.; sl. in A. in der Wärme, wl. in der Kälte; l. auch in w. W.; wl. in Ä., Bzl. und Chlf., sl. in Aceton; l. in konz.  $H_2SO_4$  + etwas  $FeCl_3$  unter Blaufärbung. — *Benzal-4,4'-diphenylsemicarbazid*,  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , durch kurzes Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. der einige Tropfen Essigsäure zugefügt wurden. Nadeln aus A., F. 177°; l. in A. und Bzl., ll. in Chlf. und Aceton, swl. in Ä.; wird durch Aufkochen mit verd. SS. gespalten, gibt mit konz.  $H_2SO_4$  und  $FeCl_3$  die bekannte Violettfärbung. — *Anisal-4,4'-diphenylsemicarbazid*,  $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , Nadeln, F. 162—163°, l. in A. und Bzl., ll. in Chlf. und Aceton, swl. in Ä., Violettfärbung mit konz.  $H_2SO_4$  +  $FeCl_3$ . — *Azid*  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N \equiv N = C_{13}H_{10}ON_4$ ; man fügt zur Lsg. von 1 g Diphenylsemicarbazid in 30 ccm A. etwas Eg. u. danu tropfenweise 0,4 g  $NaNO_2$ , gel. in 3 ccm W. Nadeln aus A., F. 78—79°; sl. in A., Bzl., Chlf. u. Ä., swl. in W., gibt mit konz.  $H_2SO_4$  und etwas  $FeCl_3$  Violettfärbung. (Gazz. chim. ital. 44. I. 443—47. 18/4. Bologna. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

**Angelo Angeli**, *Über die Azoxyphenole*. Während die Azoxyphenole der Formel  $HO \cdot R \cdot (N_2O) \cdot R \cdot OH$  durch Reduktion der entsprechenden Nitrophenole leicht zu erhalten sind, ließen sich die Azoxyphenole mit nur einem Hydroxyl bisher nur schwierig gewinnen. Bekannt war bisher nur der einfachste dieser Körper, das *p-Oxyazoxybenzol*,  $C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , welches BAMBERGER und BERNAYS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1624; vgl. auch BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1939 und 35. 1614) als Nebenprod. bei der freiwilligen Zers. des Nitrobenzols in Ggw. von Alkali aufgefunden hatten, und welches sie dann später auch synthetisch durch Einw. von Nitrosophenol auf Phenylhydroxylamin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2278 und 35. 1625) dargestellt haben. Allerdings ist auch bei dieser Rk. die Ausbeute minimal, da die Verb. nur als Nebenprod. neben überwiegenden Mengen Azoxybenzol entsteht. So erhielt Vf. aus 20 g *p*-Nitrosophenol und 27 g Phenylhydroxylamin 21 g Azoxybenzol und 4,6 g eines kristallinen Prod., das in mehrere Fraktionen zerlegt wurde, von denen die erste (F. 154—156°) bei weiterer Reinigung ein Prod. vom F. 156—157° lieferte, das sich als identisch mit dem *p*-Oxyazoxybenzol von BAMBERGER erwies. Viel bessere Ausbeuten lieferte eine Rk., wie sie vom Vf. schon früher mit Erfolg zur Darst. von Azoxyverb. angewandt worden war, nämlich die Oxydation der entsprechenden Azoverbb. durch Wasserstoffsperoxyd in essigsaurer Lsg. Da befürchtet wurde, daß das freie Hydroxyl von dem Oxydationsmittel angegriffen werden könnte, wurde es durch Acetylierung geschützt. Die braun gefärbte Lsg. des (bereits bekannten) Acetylazophenols  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  wird durch  $N_2O_2$  gelb, und beim Verdünnen mit W. erhält man ein gelbliches Prod., welches bei der Analyse

die für die Verb.  $C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  geforderten Zahlen gibt. Das daraus durch Verseifung mit alkoh. Natron erhaltene Azoxyphenol schm. bei  $148^\circ$  und liefert einen Äthyläther  $C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  vom F.  $72^\circ$  (aus Lg. umkristallisiert). Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam erhält man daraus den bekannten Azoäther  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Da merkwürdigerweise die so erhaltenen Verbb. im Vergleich mit den schon bekannten BAMBERERS einige Grade zu niedrig schmolzen, lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um Gemische isomerer Azoxyverbb. handele. In der Tat gelang es, das Prod. vom F.  $148^\circ$  (Azoxyphenol) in zwei verschiedene Prodd. zu trennen, von denen das eine den F. des BAMBERGERSchen Präparates ( $\alpha$ -Derivat, F.  $156^\circ$ ) aufwies, während das andere viel tiefer bei  $107^\circ$  schmolz ( $\beta$ -Derivat). Dieses  $\beta$ -Derivat lieferte einen Äthyläther vom F.  $75^\circ$ , dagegen schm. ein Gemisch gleicher Teile dieses Äthyläthers, sowie des oben erhaltenen (F.  $72^\circ$ ) trotz der so benachbarten FF. schon bei ca.  $55^\circ$ . Bei der Reduktion lieferte auch der Äther vom F.  $75^\circ$  den bekannten Azoäther  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ , womit also die Isomerie beider Verbb. erwiesen ist. Die endgültigen Formeln lassen sich allerdings auf die beiden Isomeren noch nicht verteilen, da das bei den Derivaten der Formel  $C_6H_5(N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot R$ , bei welchem R ein Halogen-, Salpetersäure-, Carboxyl- oder Sulfosäurerest ist, angewandte Mittel der Konstitutionsbest. durch Einw. von Brom oder Salpetersäure hier nicht gangbar ist. Das Sauerstoffatom der Hydroxyl-, bezw. Oxäthylgruppe wirkt nämlich ebenso orientierend auf den Halogen- oder Salpetersäurerest wie das dreiwertige N-Atom der Gruppe  $C_6H_5 \cdot N \cdot$ , und die Wrkg. des Halogens, bezw. der  $HNO_3$  ist so zu erklären, daß intermediär beim dreiwertigen N zuerst Additionsprodd. vom Ammoniumtypus (fünfwertiges N), bei der Hydroxyl-, bezw. Oxäthylgruppe solche vom Oxoniumtypus entstehen, die nachher zum Eintritt des Restes in den entsprechenden Kern Veranlassung geben. Daher reagieren beide Isomere mit Br unter B. von Monobromderivaten, die nachher zum Eintritt des Restes in den entsprechenden Kern Veranlassung geben. Daher reagieren beide Isomere mit Br unter B. von Monobromderivaten, die im Falle der Äthyläther zufällig auch bei fast derselben Temp. schm. Der eine der Äther  $C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  ist identisch mit der schon früher beschriebenen Verb. (vgl. ANGELI, VALORI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 729; C. 1912. II. 1109), das andere Prod. vom F.  $56^\circ$  wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Formen vom F. 72 und  $75^\circ$ ; vielleicht sind beide Formen isomorph, so daß es fast unmöglich sein dürfte, sie durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. Dagegen gelingt die Trennung bei den beiden Azoxyphenolen selbst viel leichter, da diese in Löslichkeit u. F. beträchtlich voneinander verschieden sind.

In derselben Weise verläuft die Oxydation auch beim *p*-Brom-*p*-oxyazobenzol,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , welche eine Azoxyverb. vom F.  $156^\circ$  und ein Prod. vom Zersetzungspunkt ca.  $200^\circ$ , welches auch in Alkali l. ist und vielleicht das andere Isomere darstellt, liefert. Reduktion des Äthyläthers führt zum Äthyläther des *p*-Bromazophenols. Die Verbb. reagieren also in allen diesen Fällen in der wahren aromatischen, nicht in der Chininform. Dieselben Rkk. wurden auch mit dem *p*-Bisazophenol (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 844; C. 1913. II. 1042) durchgeführt. Von den 4 möglichen isomeren Bisazoxyderivaten wurden 3 bis jetzt isoliert (F. 200, 184 und  $175^\circ$ ), von dem Prod. vom F.  $184^\circ$  wurde auch der Äthyläther dargestellt, der sich identisch mit einer der früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 844) dargestellten Verbb. erwies. Durch Lösen in konz.  $H_2SO_4$  kann der Äther der Bisazoxyverb. leicht in das freie Bisazophenol übergeführt werden.

Experimenteller Teil. *p*-Acetoxyazoxybenzol,  $C_{14}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , durch Oxydation von *p*-Acetoxyazobenzol durch Wasserstoff-

superoxyd in essigsaurer Lsg. bei 80°; gelbliche Nadeln, F. ca. 81°; wird von alkoh. Kali sofort verseift. Das Reaktionsprod., gelbe Nadeln vom F. 148°, ist ein Gemisch der beiden isomeren Azoxyphenole, welches beim Äthyliren mit Äthyljodid u. Natriumäthylat den vom Vf. u. VALORI schon früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 729) dargestellten gelben Äthyläther des Azoxyphenols,  $C_8H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ , vom F. 72° lieferte. In den Mutterlaugen fand sich ein Prod. vom F. 55° vor, wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Isomeren. — *Azoxyphenol*,  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , vom F. 107°, aus den Mutterlaugen, aus denen sich das Azoxyphenol vom F. 148° abgeschieden hatte; gelbe Nadeln, ll. in Bzl., l. in Alkali. Der entsprechende *Äthyläther* ist fast farblos und schm. bei 75°. Das andere Azoxyphenol,  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , erhält durch öfteres Umkrystallisieren den F. 156° und entsteht auch durch direktes Oxydieren des Azophenols. Das entsprechende *Acetylderivat*,  $C_{14}H_{12}O_3N_2$ , fast weiße, silberglänzende Blättchen aus sd. A., F. 89°. — *Acetylderivat des isomeren Azoxyphenols*, gelbliche Schuppen, F. 73°.

*p-Brom-p-oxiazoxybenzol*,  $C_{12}H_9O_2N_2Br$ , gelbliches, krystallinisches Pulver aus sd. Bzl., F. 156°, l. in Alkali. Als das andere Isomere ist vielleicht das gelbe Pulver anzuspochen, welches sich stets gleichzeitig mit der Verb. vom F. 156° bildet. — *Äthyläther*,  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ , gelbe Nadeln aus A., F. 123°. Bei der Reduktion entsteht *p-Brom-p-äthoxyazobenzol*, gelbe Blättchen, F. 136°. — *p-Bisazoxyphenol*,  $C_{18}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , vom F. 185°, citronengelbe Krystalle aus Bzl. Außerdem wurden aus dem Reaktionsgemisch noch isoliert ein Isomeres vom F. 200°, swl. in Bzl., und eins vom F. 175°, gelbe Nadeln. — *Äthyläther*,  $C_{30}H_{18}O_3N_4$ , entspricht dem Isomeren vom F. 185°; gelbe Krystalle aus Bzl., F. 125°, zeigt liquokrystalline Eigenschaften. Überhaupt sind die liquokrystallinen Eigenschaften bei den eben beschriebenen Verbb. sehr ausgebildet und erschweren daher die Best. des F. und damit die Erkennung des Reinheitsgrades der untersuchten Substanzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 557—70. 19/4. Florenz. Inst. d. Hochschule.)

CZENSNY.

Frédéric Reverdin, *Nitricrung der Acylderivate des m-Aminophenols. (Berichtigung.)* Die Angaben REVERDINS und WIDMERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4066; C. 1914. I. 356) über die Darst. des *6-Nitroacetyl-m-aminophenols* nach dem Verf. von MELDOLA (Journ. Chem. Soc. London 89. 925; C. 1906. II. 511) werden auf Grund einer Mitteilung dieses Autors ergänzt. Bei der Nitrierung von Diacetyl-m-aminophenol mittels  $HNO_3$  (D. 1,42) unter Eiskühlung entstehen *4-Nitroacetyl-m-aminophenol* und *6-Nitroacetylaminophenol*. Auch die von REVERDIN und WIDMER angegebene Methode zur Darst. des *6-Nitrodiacetylaminophenols* gibt die beiden Isomeren (teils diacetyliertes, teils partiell verseiftes Derivat). Das gleiche ist der Fall, wenn man nach der Methode von REVERDIN und WIDMER bei tiefer Temp. (—7°) arbeitet. — *6-Nitrodiacetyl-m-aminophenol*. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 149° (nicht bei 113°, wie früher angegeben). — *6-Nitroacetyl-m-aminophenol*. Schm. in Übereinstimmung mit den Angaben MELDOLAS bei 220—221° (nicht bei 200°, wie REVERDIN und WIDMER angeben). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2216—18. 11/7. [24/6.] Genf. Org.-chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

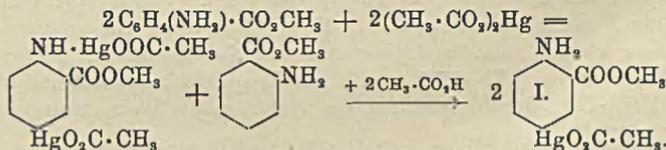
Ernst Späth, *Zur Frage der Priorität des Alkoxylersatzes mittels Alkylmagnesiumhaloide*. Der Vf. weist die Prioritätsansprüche TSCHITSCHIBABINS und JELGASINS (S. 322) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2260—61. 11/7. [24/6.] Wien. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

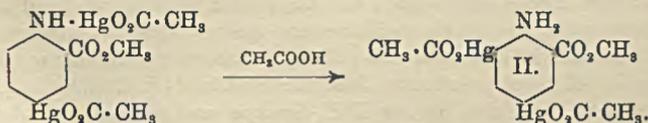
W. Oechsner de Coninck, *Über einige Reaktionen des Calciumsalicylats*. (Forts. von Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 72; C. 1914. I. 1345.)

Die Rkk. wurden in folgender Weise ausgeführt: Die konz. Lsg. des reagierenden Körpers wird auf das Salz gegossen, bezw. auf dessen Lsgg. Die Rkk. wurden in der Kälte ausgeführt und das Reaktionsprod. einige Tage stehen gelassen; manchmal wurde schwach erwärmt. Darauf wurden einige cem abdestilliert und mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. geprüft.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verändert nach einigen Tagen die Salicylsäure. Der Kolbeninhalt färbt sich rosa, die Farbe verschwindet am Sonnenlicht. Ferro- und Ferricyanid reagieren nicht mit Ca-Salicylat.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  verändert nicht die Salicylsäure; daraus folgt, daß das Bichromat nicht nach der Formel  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$  reagiert.  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ , Alaun, Chromalaun, Eisenammoniumalaun verändern deutlich die Salicylsäure;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist ohne Wrkg.  $\text{CrO}_3$  u. Trichromat reagieren nicht mit dem Ca-Salz; durch K-Biacetat u. K-Bipropionat wird das Salz zersetzt. Methyl-, Äthyl- u. Amylschwefelsäure in absol. A. sind ohne Wrkg. Mit W. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  keine Rk. (p-Oxybenzoesäure verbindet sich mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 201. 5/7. Chem. Inst. Univ. Montpellier.) SCHÖNFELD.

Walter Schoeller und Richard Hueter, *Mercurierung des Anthranilsäureesters und seiner Alkylderivate. Ein Beitrag zur Substitutionslehre.* In bezug auf den Vorgang der Substitution hat EMIL FISCHER (vgl. LIEBIGS Ann. 381. 123; C. 1911. II. 127) hervorgehoben, daß bei diesem Prozesse zuerst eine Anlagerung der reagierenden Moleküle stattfindet, und sodann durch Zerfall dieser Additionsverb. das Substitutionsprod. entsteht. Hierbei kann der Substituent in die Neben-Gruppierung (falls diese zur Salzbildung befähigt) eintreten, so daß intermediär Zwischenprodd. auftreten, durch deren Umlagerung schließlich das Substitutionsprod. resultiert z. B. bei der KOLBESchen Salicylsäuresynthese, FISCHER-HEPPSchen Umlagerung aromatischer Nitrosamine etc. Unentschieden ist, ob diese Umlagerungen als *intramolekulare* (innerhalb der einzelnen Moleküle) oder *intermolekulare* Rkk. anzusehen sind. Bei der *Mercurierung des Anthranilsäureesters* wurde ein eigenartiges *Zwischenprod.* erhalten, dessen Umlagerung in *intermolekularer* Rk. vor sich geht. Wirkt Anthranilsäureester und alkoh. Hg-Acetat zu gleichen Molekülen aufeinander ein, so resultiert zuerst, indem nur die Hälfte des Esters reagiert, ein Disubstitutionsprod. mit einer fest im Kern und einer recht locker in der Aminogruppe des Esters substituierten Acetatquecksilbergruppe. Dieses *Zwischenprod.* tritt beim Erwärmen mit der zweiten Hälfte der angewandten Estermenge in Rk. und ergibt unter Abgabe eines Acetatquecksilberrestes quantitativ *p*-Acetatquecksilberanthranilsäureester (I):



Ist kein Überschuß an Anthranilsäureester zugegen, so tritt beim Erwärmen mit alkoh.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ , die labile Acetatquecksilbergruppe ebenfalls in den Benzolkern. Es entsteht ein echtes, komplexes Disubstitutionsprod., der *Diacetatquecksilberanthranilsäureester* (II):



Bei Mono- oder dialkylierten Anthranilsäureestern sind keine Zwischenprodd. XVIII. 2.

beobachtet worden. Eintritt saurer Substituenten in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe verlangsamt die Mercurierung, z. B. reagierten beim Acetylanthranilsäureester in  $1\frac{1}{2}$  Tagen nur ca. 10%. In letzterem Falle wird der Substituent offenbar von der  $\text{NH}$ -Gruppe salzartig gebunden, da beim *Benzoylanthranilsäureester* ein reines  $\text{Hg}$ -Salz erhalten wurde. *Benzoessäureester* reagiert unter gleichen Bedingungen mit  $\text{Hg}$ -Acetat nach monatelangem Stehen überhaupt nicht. Die Verss. zeigen den Einfluß der Nebengruppen auf den Substitutionsmechanismus.

Durch Verseifung der verschiedenen mercurierten Anthranilsäureester erhält man die entsprechenden *Oxyquecksilberanthranilsäureanhydride*. Alkalisalze derselben wurden neben anderen Verbb. zu biochemischen Unterss. benutzt (vgl. SCHILLING, VON KROGH, SCHRAUTH, SCHOELLER, Ztschr. f. Chemotherapie 1. 21; C. 1912. II. 1051, 1224, und dort angegebene frühere Arbeiten).

Experimenteller Teil. (Teilweise mitbearbeitet von E. Förster.) *N-Iso-diacetatquecksilberanthranilsäuremethylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH} \cdot \text{HgO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , aus Anthranilsäuremethylester u.  $\text{Hg}$ -Acetat in wss.  $\text{CH}_2\text{OH}$  nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn.; weiß u. amorph; beim Trocknen bei  $75^\circ$  im Vakuum  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Abgabe u. Reduktion zu Mercuroacetat; die essigsäure Lsg. gibt nach Neutralisation durch  $\text{NH}_3$  mit Ammoniumsulfid sofort  $\text{HgS}$ -Bldg.; mit verd. k.  $\text{HCl}$  spaltet sich eine Acetatquecksilbergruppe als  $\text{HgCl}_2$  ab und ergibt Chlorquecksilberanthranilsäuremethylester; l. in  $\text{NH}_3$ , Eg., h. W., h. A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , fast unl. in Aceton, Chlf., Bzl. u. PAe.; die h. wss. oder alkoh. Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Derselbe gibt: — a) suspendiert in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , mit einer Lsg. von Anthranilsäuremethylester in Eg. auf  $50^\circ$  erhitzt den *Acetatquecksilberanthranilsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\text{COOHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{COOCH}_3$ , schwach gelbe, zu Kugeln verwachsene Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ll. in sd. W., h.  $\text{CH}_2\text{OH}$  und A.,  $\text{NH}_3$  und Eg., schwerer l. in Bzl., Essigäther u. Aceton, swl. in Chlf. u. PAe. F.  $180$ – $182^\circ$  (korr.) unter Zers. zu einer gelblichen Fl.; er ist direkt aus Anthranilsäureester u.  $\text{Hg}$ -Acetat in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Eg. durch Erwärmen auf  $50^\circ$  darstellbar. — b) in Eg. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 Stde. auf  $50^\circ$  erhitzt *Diacetatquecksilberanthranilsäuremethylester*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOHg})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , l. in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, jedoch schwerer als das entsprechende Monosubstitutionsprod., swl. in PAe., F.  $221$ – $222^\circ$  (korr.) unter Zers. zu einer braunen Fl., kann gleichfalls direkt dargestellt werden. — *Chlorquecksilberanthranilsäuremethylester*,  $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , aus Acetatquecksilberanthranilsäuremethylester in A. +  $\text{NaCl}$  in W., kleine Nadelchen oder Stäbchen daraus krystallisierend, Prismen aus Essigäther auf Zusatz von PAe., F.  $184^\circ$  (korr.); das *Bromid*, analog erhalten, weiße Nadeln aus W., F. bei  $178^\circ$  unter Braunfärbung; ebenso das *Jodid*, sehr kleine, kugelförmig verwachsene Nadeln aus A., sintert bei  $172^\circ$  korr.) und schmilzt bei  $173$ – $174^\circ$  (korr.). — *Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid*,  $\text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}$ , durch Verseifen des Acetatquecksilberanthranilsäuremethylesters mit n.  $\text{NaOH}$  und Fällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , im Überschuß der Säure wieder l., fast weiß und amorph, ll. in wss. Lsgg. von  $\text{KJ}$ ,  $\text{KCN}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , weniger l. in  $\text{KBr}$ -, schwerer l. in  $\text{KCl}$ -Lsg., swl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in  $\text{NH}_3$ , Ammoniumcarbonat, verd. kaustischen und kohlen-sauren Alkalien mit alkal. Rk., durch  $\text{SS}$ . (kein Überschuß) wieder fällbar; Lsg. in  $\text{NH}_3$  gibt mit Ammoniumsulfid erst beim Erhitzen  $\text{HgS}$ -Abscheidung, das *Kupfersalz* ist hellgrün und amorph; das Anhydrid kann auch aus Anthranilsäure und gelben Quecksilberoxyd, beides in W. suspendiert, durch Einleiten eines Dampfstrahles gewonnen werden. Durch Überführung in die entsprechende Jodanthranilsäure (F.  $210,5^\circ$ ) nach DIMROTH wurde die *para*-Stellung des  $\text{Hg}$  zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe nachgewiesen. — *Jodquecksilberanthranilsäure*,  $\text{JHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , aus der braunen wss.  $\text{KJ}$ -Lsg. des Anhydrids durch Fällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten; swl. in W. und organischen Lösungsmitteln, ll.

in Alkalien, durch verd. SS. wird sie zersetzt. — *Dioxyquecksilberanthranilsäureanhydrid*,  $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}$   
 $\text{Hg} \cdot \text{O} \text{---}$ , erhalten durch Verseifen des Diacetatquecksilberanthranilsäuremethylesters, amorph und schwach gelbgrün; unl. in allen neutralen Lösungsmitteln. — *Acetatquecksilbermethylantranilsäuremethylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , aus Methylantranilsäuremethylester und Hg-Acetat in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , nadelförmige Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , schmilzt bei  $200^\circ$  (korr.) unter Zers., sl. in Chlf. und h. Eg., ll. in s.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Essigäther., Aceton und Bzl.; nur wl. in sd. W.; das *Chlorid des Esters*, weiße Nadeln aus h. A., welche bei  $210\text{--}212^\circ$  unter Violettfärbung schmelzen; das *Bromid*, verfilzte Nadeln aus wenig Essigäther; F. bei  $215^\circ$ ; das *Jodid*, Nadeln aus Essigäther, F. bei  $190\text{--}191^\circ$  unter Aufschäumen zu einer braunen Fl.

*Oxyquecksilbermethylantranilsäureanhydrid*,  $\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ , durch Verseifen des Acetatquecksilbermethylantranilsäuremethylesters mit NaOH, Zers. gegen  $203^\circ$ ; Eigenschaften wie das oben beschriebene Anhydrid, auch durch Einw. von HgO auf Methylantranilsäure darstellbar. — *Jodquecksilbermethylantranilsäure*  $\text{JHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , weißer Nd., l. in Alkalien, gegen SS. beständiger als die Jodquecksilberanthranilsäure, unl. in organ. Lösungsmitteln. — *Acetatquecksilberäthylantranilsäureäthylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A., F. bei  $178^\circ$  (korr.) unter Zers., ll. in organ. Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen, wl. in sd. Wasser; der entsprechende *Methylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Hg}$ , Nadeln aus A., F.  $189^\circ$  (korr.). — *Acetatquecksilberdimethylantranilsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , dicke, prismatische Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. bei  $134^\circ$  (korr.), ll. in organ. Lösungsmitteln; sein *Chlorid*, weiße, seidenglänzende Nadeln, die in einigen Tagen in wasserklare, stark lichtbrechende Prismen übergehen, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; die Nadeln haben  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt u. schmelzen gegen  $162\text{--}163^\circ$  zu einer trüben Fl.; sein *Bromid*, weiße Nadeln vom F.  $164^\circ$  mit Krystallwasser aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; sein *Jodid*, Nadeln, dann Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $159^\circ$ .

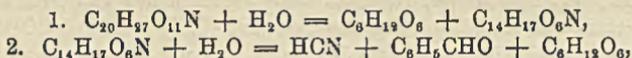
*Sulfatquecksilberdimethylantranilsäure*,  $\text{SO}_4\{\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH}\}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , vorbeschriebener Ester gibt nach dem Verseifen, infolge der Anwesenheit der Dimethylaminogruppe, kein Anhydrid beim Fällen mit S., sondern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : das Sulfat; weiße Nadeln aus W. und wenig A.; Zers. gegen  $180^\circ$ , unl. in organ. Lösungsmitteln; ll. in h. W. — *Chlorquecksilberdimethylantranilsäure*,  $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ , durch Fällen mit HCl; weiße, prismatische Kryställchen aus sd. W., F. bei  $175^\circ$  unter Zers. mit starker Gasentw. und Blaufärbung, sl. in sd. W., wl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *Acetatquecksilberacetyl-antranilsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{COOCH}_3$ , wird besser durch Schmelzen von Acetyl-antranilsäuremethylester mit Hg-Acetat bei  $120\text{--}130^\circ$  gewonnen; große, glänzende Blättchen aus wa. A., sl. in organ. Lösungsmitteln, außer Äther und Pae., F. bei  $212^\circ$  (korr.); sein *Chlorid*, feinkrystallinische Nadeln aus sd. Essigäther, wl. in organ. Lösungsmitteln, F.  $245\text{--}246^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1930—47. 13/6. [28/5.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

H. Rupe und K. Löffl, *Die elektrolytische Reduktion des Carvoxims*. Bei der elektrolytischen Reduktion des Carvoxims in alk. Lsg. wird in verhältnismäßig guter Ausbeute *Dihydrocarvon* (neben unverändertem Carvoxim) erhalten. Die Vf. machten anfangs die Annahme, daß bei dieser Rk. zunächst Carvon entstände, und dieses dann weiter reduziert würde. Indessen liefert Carvon bei der elektrolytischen Reduktion in methylalkoh. KOH die von WALLACH (LIEBIGS Ann. 305. 223; C. 99. I. 982) beschriebenen Dicarvelone, und zwar ein  $\alpha$ -Dicarvelon vom F.  $148^\circ$  und das  $i$ - $\alpha$ -Dicarvelon vom F.  $120\text{--}121^\circ$  (vergl. auch LAW, Journ. Chem.

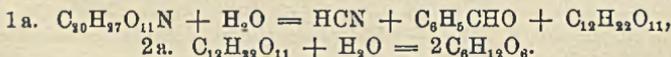
Soc. London 101. 1061; C. 1912. II. 1100). Die Reduktion des Carvoxims muß demnach zum Dihydrocarvoxim führen, das dann erst verseift wird. — Die Reduktion erfolgt unter Benutzung von Bleielektroden. Als Anodenslg. dient 4%ig. NaOH und als Kathodenslg. Carvoxim in wss.-alkob. NaOH. Man arbeitet unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalzgemisch und mit einem Strome von 3 Amp., indem die doppelte der berechneten Menge eingeleitet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2150—52. 11/7. [15/6.]) SCHMIDT.

**Max Wenzig, Über Dimethylaminodioxybenzophenon.** Das *Dimethylaminodioxybenzophenon*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ , entsteht beim Erhitzen von MICHLERSchem Keton, Resorcin und  $\text{ZnCl}_2$  auf  $220^\circ$  neben Dimethylanilin. Existiert in zwei Modifikationen: schwach gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F.  $165\text{--}167^\circ$ , und etwas dunkler gefärbte Blättchen, F.  $171\text{--}172^\circ$ , erstere scheiden sich vorwiegend aus verd. Lsgg., letztere aus konz. aus; kaum l. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl.; sl. in Eg.; l. in Alkalien und wss.  $\text{NH}_3$  mit gelber Farbe, wl. in kohlen-sauren Alkalien, l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. Spaltet beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  und Resorcin auf  $220^\circ$  Dimethylanilin ab. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}, \text{HCl}$ . Farblose Prismen aus Methylalkohol, zers. sich bei  $230^\circ$ . —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salz. Spieße. — *Oxalsaurer Salz*. Nadeln. —  $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}, \text{HCl})_2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwach gelblich gefärbte Blättchen aus Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2152—56. 11/7. [14/6.] Graz. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**J. Giaja, Untersuchung der zusammenhängenden enzymatischen Reaktionen.** Studiert wurde der Einfluß der Konzentration des Amygdalins auf die Schnelligkeit des Erscheinens der Glucose u. der HCN bei gleichbleibender Enzymmenge. Als Enzyme dienten Emulsin u. die Verdauungsf. von *Helix pomatia*. In beiden Fällen muß die Spaltung des Amygdalins als das Resultat der Wrkg. von zwei verschiedenen Enzymen betrachtet werden. Emulsin wirkt bei  $38\text{--}40^\circ$  im Sinne der Gleichungen 1. und 2.:



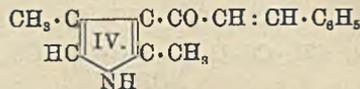
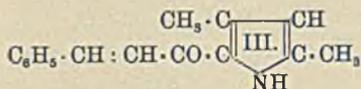
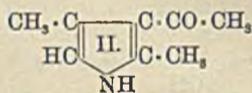
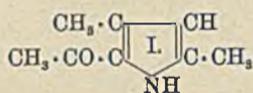
der Saft von *Helix pomatia* im Sinne der Gleichungen 1a. und 2a.:



Die Unters. führte zu folgenden Ergebnissen. Beim Emulsin wächst die Schnelligkeit des Auftretens des Reduktionsvermögens mit der Konzentration des Amygdalins, während die Schnelligkeit der B. der HCN umgekehrt mit abnehmender Amygdalinkonzentration steigt. Beim Helixsaft ist die Schnelligkeit der B. des HCN unabhängig von der Konzentration des Amygdalins, während die Schnelligkeit des Erscheinens des Reduktionsvermögens mit abnehmender Amygdalinkonzentration wächst. Die Amygdalinkonzentration wirkt also auf die beiden sekundären Rkk. (2. und 2a.) in gleicher Weise. Die Intensität dieser Rkk. wächst mit abnehmender Amygdalinkonzentration. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 274—76. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

**E. Vecchi, Über einige Derivate der beiden isomeren Acetyldimethylpyrrole.** (Vorläufige Mitteilung.) Vf. untersucht, ob die verschiedene Stellung der Acetylgruppen im Pyrrolkern ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung) einen Einfluß auf die Ketonatur der CO-Gruppe ausübt. Benutzt wurden dazu die beiden Isomeren  $\alpha'$ -Acetyl- $\alpha, \beta'$ -dimethylpyrrol vom F.  $122^\circ$  und  $\beta$ -Acetyl- $\alpha, \beta'$ -dimethylpyrrol vom F.  $139^\circ$  und die Rkk. natürlich unter genau gleichen Bedingungen angestellt. Zu 1 g  $\alpha'$ -Acetyl-

derivat gel. in 10 ccm 94—95%ig. Methylalkohol fügt man ca. 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und einige Tropfen W. (gibt event. noch einige Tropfen einer konz. wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. binzu, um das Rk.-Gemisch stets schwach alkalisch zu halten) und erhitzt ca. 3 Stdn. zum Sieden. Es entsteht das *Oxim des  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -dimethylpyrrols*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{NH} \langle \text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , leicht bläuliche Nadeln aus konz., sd. Methylalkohol, F. 139—140°; l. in Bzl., Ä., Methylalkohol und NaOH, ll. in Methylalkohol und Essigester, fast unl. in PAe., W. und in Lsgg. von Alkalicarbonaten. — Unter denselben Bedingungen wirkt Hydroxylamin auf  *$\beta$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -methylpyrrol* nicht ein, fast das ganze angewendete Pyrrol wurde wiedergewonnen.

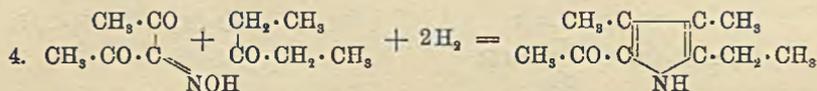
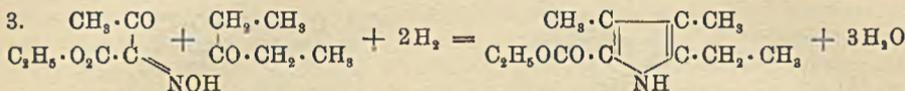
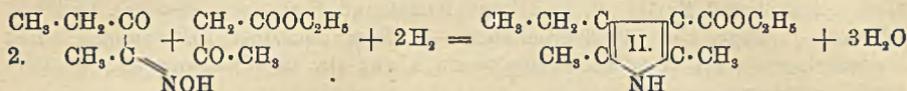
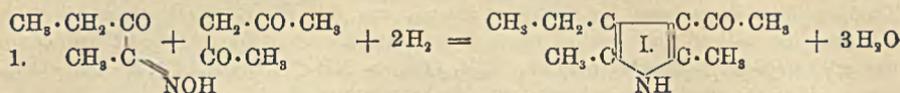


Einw. des Phenylhydrazins. Das  $\alpha$ -Acetylderivat mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. langsam bis zum Sieden erwärmt, liefert das entsprechende Phenylhydrazon. Mit dem  $\beta$ -Derivat wird nur eine harzige M. erhalten, aus der krystallinische Produkte nicht zu isolieren waren. — *Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -dimethylpyrrols*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 = \text{NH} \langle \text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gelbe Nadeln aus sd. wss. Methylalkohol (9 Teile Alkohol, 1 Teil W.), muß rasch und aus möglichst wenig Lösungsmittel umkrystallisiert werden, da sich die Substanz besonders an feuchter Luft unter Violettfärbung verändert; F. 115—116°; l. in Bzl., Äthyl- und Methylalkohol, Chlf. und Essigester, weniger in PAe., fast unl. in W.

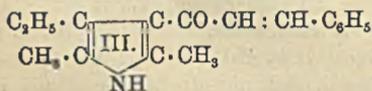
Einw. des Benzaldehyds führt in beiden Fällen zu dem entsprechenden Cinnamoylderivat, jedoch verläuft beim  $\alpha$ -Acetylderivat die Rk. fast quantitativ, während beim  $\beta$ -Acetylderivat nur sehr geringe Mengen des Cinnamoylderivats entstehen. —  *$\alpha$ -Cinnamoyl- $\alpha,\beta$ -dimethylpyrrol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}$  (III.), durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler von 1 g Acetyldimethylpyrrol, 1 g Benzaldehyd und 5 ccm 33%ig. NaOH in 10 ccm A. Schwefelgelbe, krystallinische Schuppen aus sd. A., F. 89—90°, zu einer orangefelben Fl.; swl. in W. u. PAe., ll. in Äthyl- u. Methylalkohol, Bzl. und Essigsäure. —  *$\beta$ -Cinnamoyl- $\alpha,\beta$ -dimethylpyrrol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}$  (IV.), entsteht in sehr geringer Menge nach der eben angegebenen Methode. Etwas bessere Ausbeuten erhält man durch 10—15 Min. langes Kochen von je 1 g  $\beta$ -Acetylderivat und Benzaldehyd in 2,5 ccm A. mit 2,5 ccm 15%ig. NaOH. Strohhgelbe Nadeln aus A., bezw. aus sd. Essigester, F. 164—165°; l. in Äthyl- und Methylalkohol, in Essigester, weniger l. in Bzl. und Ä., fast unl. in PAe. und W. — Man ersieht also aus den Verss., daß nur die in  $\alpha$ -Stellung im Pyrrolkern stehenden Acetyle ausgeprägte Ketonatur besitzen. Die Acetylgruppe der  $\beta$ -Acetylpyrrole reagiert entweder überhaupt nicht mit Ketonreagenzien, oder wenn sie reagiert, sind die Ausbeuten stets viel geringer als bei dem entsprechenden  $\alpha$ -Derivat; ein Verhalten, das sich zur Entscheidung der Frage, ob in einem Acetylpyrrol ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Derivat vorliegt, sehr wohl wird brauchen lassen. (Gazz. chim. ital. 44. I. 468—73. 18/4. Parma. Chem.-Pbarm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Ezio Vecchi, *Über einige Pyrrolerivate aus Diäthylketon*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Einw. von Nitrosodiäthylketon auf Acetylaceton und auf Acetessig-

ester, sowie umgekehrt die Einw. von Nitrosoacetylaceton u. Nitrosoacetessigester auf Diäthylketon nach der Methode von KNORR verläuft nach dem Schema:



Experimenteller Teil. *2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetylpyrrol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$  (I.), aus 3,45 g Nitrosodiäthylketon in 90%ig. Essigsäure und 3 g Acetylaceton durch Zufügen von 20 g Zinkpulver in kleinen Portionen unter Kühlung, halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade u. Gießen in W. Ausbeute 55–60% der Theorie. Nadeln aus sd. A., F. 170–171°; gibt die Fichtenspankr. L. in Methyl- u. Äthylalkohol, Essigester und Bzl., fast unl. in PAe. und W., die Lsg. in Essigester fluoresciert schwach. Ist schwache Base; löst sich aber nur schwierig in konz. HCl zu einer gelben Fl., welche beim Aufkochen nicht rot wird und beim Abkühlen das entsprechende Chlorhydrat abzuscheiden scheint. Mit Platinchlorid gibt die HCl-Lsg. einen schwachen Nd., der beim Erwärmen in Lsg. geht, wobei sich gleichzeitig die Fl. tief rot färbt, u. sich metallisches Platin abscheidet. Was den Ketoncharakter der Verb. anbelangt, so erhält man mit Hydroxylamin nach den Vorschriften von CIAMICIAN, SILBER für das Oxim des Pseudoacetylpyrrols (Kochen der methylalkoholischen Lsg. mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. mit Hydroxylaminchlorhydrat) kein Oxim. Bringt man mit Phenylhydrazin in 90%ig. essigsaurer Lsg. zum Aufkochen, so entsteht eine gelbliche, harzige M., aus der sich keine krystallinische Verb. isolieren ließ. Bessere Resultate liefert die Einw. von Benzaldehyd. Kocht man je 1 g beider Verb. in 2,5 ccm A. mit 2 ccm NaOH (15%ig. wss. Lsg.)  $\frac{1}{2}$  Stde., so erhält man das entsprechende Cinnamoylderivat  $\beta$ -Cinnamoyl- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl- $\beta'$ -äthylpyrrol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$  (s. nebensteh. Formel),



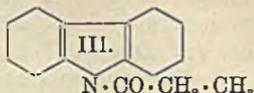
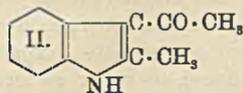
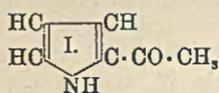
strohgelbe Prismen aus möglichst wenig sd. A., F. 149–150°; all. in Essigester, Äthyl- u. Methylalkohol, weniger in Essigsäure, fast unl. in PAe. und W. Das  $\beta$ -Acetylderivat zeigt also ähnliche Reaktionsschwierigkeiten gegenüber Ketonreagenzien, wie das  $\beta$ -Acetyl- $\alpha, \beta'$ -dimethylpyrrol (vgl. vorhergehende Mitteilung).

*2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-carbopyrroläthyläther*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (II.), aus Nitrosodiäthylketon und Acetessigester durch Zn in essigsaurer Lsg. Weiße Nadeln aus sd. Methylalkohol, F. 106–107°; l. in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, weniger in Chlf. und Aceton, wl. in W. und Alkalihydraten. Ist sehr resistent gegen verseifende Agenzien. Bei 10–12-stdg. Kochen mit überschüssiger, 10%ig. wss. Natronlauge werden nur ganz geringe Mengen des Esters verseift. Etwas bessere,

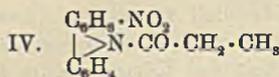
aber auch nur sehr geringe Ausbeuten erhält man beim 8-stdg. Kochen mit ca. 8%ig. alkoh. NaOH. Die freie S. bildet einen flockigen, schwach rosa gefärbten Nd., der rasch rot wird. Er besitzt saure Rk. und ist l. in Alkalicarbonaten. Die Lsgg. sind orangegelb gefärbt und können durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte entfärbt werden, nehmen aber nach kurzem Stehen die ursprüngliche Farbe wieder an. Das auf Tonscherben getrocknete Präparat ist ziegelrot; es erweicht bei 110–120° und scheint sich dabei zu zers.; es ist unl. in W. und PAe., zl. in A., Ä., Essigester und Bzl.; die Lsgg. sind rotgelb gefärbt und werden rasch braun. Die Benzollösung hinterläßt beim Eindunsten im Exsiccator über Paraffin einen rotbraunen, mikroskopischen Rückstand, der ebenfalls bei 110–120° erweicht unter Zers. u. Gasentw. Mit  $\text{NH}_3$  erhält man das Ammoniumsalz, das aber nicht isoliert werden konnte. Die wss. Lsg. dieses Ammoniumsalzes gibt mit neutraler  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. einen reichlichen, amorphen, weißen Nd., der sich leicht zersetzt, wobei metallisches Silber frei wird; mit Bleiacetat, Eisenchlorid, mit Kupfer- und mit Zinksulfat entstehen ebenfalls unl. Salze, kein Nd. findet statt mit Bariumchlorid u. mit Magnesiumchlorid. Diese Rkk. zeigen deutlich den sauren Charakter des bei der Verseifung des Esters erhaltenen Prod., doch erlaubte es bisher nicht, die geringe Menge und die leichte Zersetzlichkeit des Körpers seine Zus. durch eine Analyse seiner selber oder eines seiner Salze zu bestimmen. (Gazz. chim. ital. 44. I. 473–79. 18/4. Parma. Chem.-Pharm. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

Bernardo Oddo, *Über eine Modifikation in der Darstellungsmethode der Magnesiumverbindungen einiger heterocyclischer Körper*. Die zuerst vom Vf. angegebene Methode (vgl. Gazz. chim. ital. 39. I. 649; C. 1909. II. 914) besteht in der Einw. von Pyrrol auf Äthylmagnesiumhalogenid in wasserfreiem Ä. Die Rk. geht unter Gasentw. (Äthan) vor sich. Da die getrennte Darst. des dazu benötigten Äthylmagnesiumhalogenids einen beträchtlichen Zeitaufwand verursacht, hat Vf. versucht, den Pyrrolmagnesiumkörper in einer einzigen Rk. darzustellen. Läßt man Alkylhalogenid, Mg und Pyrrol in wasserfreiem Ä. aufeinander wirken, so setzt alsbald eine lebhaftere Rk. ein. Es entwickelt sich ein Gas (der dem angewendeten Alkylhalogenid entsprechende KW-stoff), das Mg verschwindet, und es bildet sich die gewünschte Pyrrolmagnesiumverb. Die Rk. ist in ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet. Ebenso leicht tritt die Rk. auch beim Carbazol ein, obwohl dieses beträchtlich weniger l. in dem Ä. ist, u. ohne daß man die Menge des Lösungsmittels deshalb erhöhen müßte. Notwendig ist nur, daß das Prod. wenigstens etwas l. in Ä. ist, damit die Rk. in Gang kommt und sich in kurzer Zeit vollendet. Will man große Mengen der Magnesiumverb. auf einmal herstellen, so genügt es, um die Rk. nicht zu heftig werden zu lassen, das Alkylhalogenid nacheinander in mehreren Portionen von etwa 8 g zuzusetzen und mit dem jeweiligen Zusatze erst fortzufahren, wenn das Alkylhalogenid verbraucht ist, d. h. wenn die Gasentw. nachläßt. Man kann das Alkylhalogenid auch durch einen Tropftrichter allmählich zugeben. Offenbar verläuft auch hier die Rk. in zwei Phasen. Zuerst entsteht die aliphatische, dann erst die heterocyclische Magnesiumverb. Zur Bestätigung der Vermutung wurden mit den erhaltenen Magnesiumverb. weitere Rkk. angestellt. Einw. von W. auf die Magnesiumverb. des Indols und Skatols lieferte das Indol, bezw. Skatol unverändert zurück. Acetylchlorid ergab mit den Magnesiumverb. des Pyrrols u. Methylketols das  $\alpha$ -Pyrrolmethylketon (I.) vom F. 90°, bezw. das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetylintol (II.) vom F. 196°. Läßt man zu nach der neuen Methode dargestelltem Carbazolmagnesiumhalogenid, nachdem man nach freiwilliger Beendigung der Rk. die letzten Spuren Mg durch  $\frac{1}{4}$ -stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade zum Verschwinden gebracht hat, frisch destilliertes u. mit wasserfreiem Ä. verdünntes Propionylechlorid zutropfen, so geht in lebhafter Rk. die Mg-Verb. zuerst in ein Öl, dann in eine

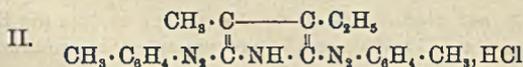
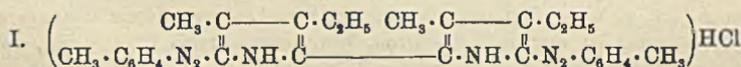
gelbe feste Substanz über. Ca.  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt die Rk. Das entstandene noch unbekannte *N-Propionylcarbazol*,  $C_{15}H_{15}ON$  (III.), bildet weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus PAe. + wenig Lg., F.  $90^{\circ}$ ,



II. in Bzl., l., besonders in der Wärme, in A., Ä. und Lg., wl. in PAe.; wird beim Kochen mit alkoh.-wss. 25%ig. KOH in Carbazol und Propionsäure gespalten; l. in konz.  $H_2SO_4$  unter Gelbfärbung. — *Pikrat*,  $C_{15}H_{15}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , orangefarbt, zu Büscheln vereinigte Nadeln mit prismatischer Grundfläche aus der Bzl.-Lsg., F.  $140^{\circ}$ ; wl. in PAe., leichter in Lg., ll. in A. u. in Bzl., aus einem Gemisch von Lg. und Bzl. umkrystallisiert, zeigen sie denselben F. — *Nitropropionylcarbazol*,  $C_{15}H_{13}O_3N_2$  (IV.), durch tropfenweisen Zusatz von 3 g  $HNO_3$  (D. 1,46) zu einer schwach erwärmten Lsg. von 1 g Propionylcarbazol in 8 g Eg. und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Weiße, sich fettig anfühlende Krystalle aus Toluol, mkr. prisnatische Nadeln, F.  $233^{\circ}$ , l. in Toluol, Bzl. und Lg., wl. in A., ll. in PAe. (Gazz. chim. ital. 44. I. 482—86. 18/4. Pavia. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.



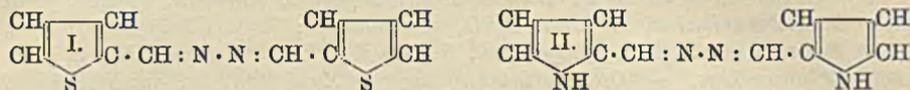
J. Grabowski und L. Marchlewski, *Synthese des Hämopyrrols. I.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach einer früheren Mitteilung der Vff. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 86; C. 1913. I. 27) kann der mit Diazoniumsalzen reagierende Anteil des Rohhämopyrrols nur  $\beta, \beta'$ -Methyläthylpyrrol sein. Die Synthese des  $\beta, \beta'$ -Methyläthylpyrrols ist bisher nur durch pyrogene Reduktion des Methyläthylmaleinimids gelungen, indem dieses mit Zinkstaub und gelöschtem Kalk in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert wurde. Kombiniert man das Reaktionsprod. in äth. Lsg. mit p-Toluoldiazoniumchlorid, so erhält man zwei Verb., die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chlf. trennen lassen. Die in Chlf. l. Verb. scheidet sich aus dieser Lsg. auf Zusatz von A. in glitzernden blauen Krystallen aus, die bei  $252^{\circ}$  schmelzen und die Zus. des Chlorhydrats einer Kombination zweier Moleküle



des Monoazofarbstoffs, etwa entsprechend Formel I., aufweisen. Der in Chlf. unl. Anteil wird aus salzsäurehaltigem Ä. in rotbraunen Nadeln vom F.  $256^{\circ}$  erhalten, denen die Formel II. zukommt. Rohhämopyrrol gibt mit p-Toluoldiazoniumchlorid Farbstoffe von gleichen Eigenschaften wie die obigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2159—61. 11/7. [20/6.] Krakau.) SCHMIDT.

Paul Pascal, *Beziehungen zwischen der Konstitution und den thermischen Eigenschaften der binären Gemische.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 878; C. 1913. II. 1724.) In der l. e. beschriebenen Weise wurden aromatische Verb. vom Typus  $R-\alpha-\beta-\gamma-\delta-R'$  studiert. Untersucht wurden die Gemische von Diphenylbutadien u. Diphenyldiacetylen, von Diphenylbutadien u. Benzalazin, von Dibenzylhydrazin und Diphenylbutadien, von Dibenzylhydrazin u. Benzalazin, von Benzalazin und  $\alpha$ -Naphthalazin, von Benzalazin und Furfuralazin, von Fur-

furalazin und *Thiophenalazin*, von Benzalazin und *Cinnamylidenanilin*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_5$ , von Diphenyldiacetylen und *Cinnamylidenanilin*, von Diphenylbutadien und *Cinnamylidenanilin*, von Dibenzylhydrazin und *Cinnamylidenanilin*, von Diphenylbutadien und *Cinnamyliden- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_{10}H_7$ . — *Thiophenalazin* u. *Azin des Pyrrolaldehyds* wurden erhalten ausgehend von Mg-Derivaten des Pyrrols und Thiophens und von o-Ameisensäureester. Die Acetale wurden hydrolysiert u. die erhaltenen Aldehyde mittels eines Wasserdampf- und  $CO_2$ -Stromes in eine h. Lsg. von Hydrazinsulfat und Na-Acetat eingeführt, in welcher das Azin mit theoretischer Ausbeute gebildet wird. — *Thiophenalazin* (I.)



ist unl. in W.; grünlichgelbe Krystalle aus A., F. 156°. — *Pyrrolaldazin* (II.), l. in W.; fahlrote Blättchen aus A., F. gegen 160° unter Verkohlungs, rasch erhitzt, F. 162°. — Die Unters. der erwähnten Gemische führte zu folgenden Schlüssen: Zwei symmetrische Mol. vom Typus  $R-\alpha\beta\gamma\delta-R_1$  geben eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen, selbst wenn die aromatischen Kerne nicht ganz identisch sind. Ist die aliphatische Kette asymmetrisch und besitzt nicht die gleichen Bindungen und Atomgruppen in den beiden Konstituenten, so wird der Isomorphismus durch Isodimorphismus ersetzt. Neben diesen Grenzfällen besteht ein relativer Isomorphismus bei solchen Verbb., in welchen kleine Asymmetrien in der Kette durch Kernsymmetrie kompensiert wird. Benzalazin gibt mit Diphenylbutadien, Diphenyldiacetylen u. Dimethylhydrazin eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen. Die N-C-Kette, welche die beiden Kerne verbindet, besteht demnach aus 4 Gliedern (ein Gemisch zweier Verbb. mit Ketten verschiedener Länge geben ein Eutektikum, wie später gezeigt werden soll), und dem *Benzalazin* kommt die Formel  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot N \cdot N=CH \cdot C_6H_5$  zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 451–64. 20/5. Lille.)

SCHÖNFELD.

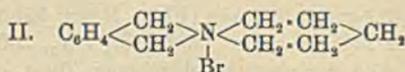
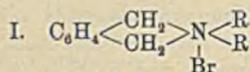
E. Grandmougin und P. Seyder, *Über Indigo. V. Über halogenierte Indigo und Derivate*. (IV.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 937; C. 1910. I. 1723.) *5,7,5',7'-Tetrachlorindigo*; er bildet die Handelsmarke Brillantindigo B (B. A. S. F.) (vgl. OBERREIT, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 282; C. 1910. I. 1149); etwas rotstichiger als Tetrabromindigo, l. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe; *Absorptionsspektrum* in Xylol bei  $\lambda = 611 \mu\mu$ , in Benzoessäuremethylester bei  $616,6 \mu\mu$ . Durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure erhält man *5,7-Dichlorisatin*, F. 222–223°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe; sublimiert in orangegelben Dämpfen, die sich zu feinen orangenen Nadeln kondensieren; in Alkalien mit violetter Farbe l., Lsg. wird durch Erhitzen farblos; Na-Salz der gebildeten *Isatinsäure* bildet hellgelbe Nadeln.  *$\beta$ -Phenylhydrazon*; zu der h. alkoh. Lsg. des Dichlorisatins gibt man 2 cem konz. HCl und läßt 50 Tropfen Phenylhydrazin zutropfen; safrangelb, wl.; F. 296–297° (aus A. oder Eg.); Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  auffallend rot.  *$\beta$ -Oxim* des Dichlorisatins; kanariengelbe Krystalle aus Eg., Zers. bei 255°, ohne zu schmelzen; in konz.  $H_2SO_4$  granatrot. — *4,4'-Dichlor-5,5'-dibromindigo* (*Brillantindigo 4 G* des Handels); sublimiert mit violetten, nach Grün umschlagenden Dämpfen, welche sich in konz.  $H_2SO_4$  braun lösen; die unzersetzte Verb. ist in konz.  $H_2SO_4$  grünblau l.; in Nitrobenzol violett; Lsg. in Benzoessäuremethylester in der Kälte grünblau, in der Hitze blautichig; in Xylol (wl.) grünblau mit violettem Dichroismus; A. wird smaragdgrün, Ä. blau mit rotem Dichroismus; *Absorptionsspektrum* in Xylol  $\lambda = 612,5 \mu\mu$ , in Benzoessäuremethylester  $\lambda = 631,3 \mu\mu$ . Durch Oxydation

in essigsaurer Lsg. erhält man 4-Chlor-5-bromisatin, F. 273—274°; durch Dest. erhält man 3-Chlor-4-bromanilin, F. 67—68°. Das 4-Chlor-5-bromisatin ist ll. in A., Aceton, Essigester, Eg., wl. in Ä.; sublimiert mit orangegelben Dämpfen; violettes Alkalisalz, nur fest existenzfähig; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot. *β*-Phenylhydrazon, F. 278° (aus Eg.); ockergelbe Krystalle, swl.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensiv rot. *β*-Oxim, F. 253—254° unter Zers.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> granatrot. — 4,7,4',7'-Tetrachlorindigo (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 752); in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> marineblau; Lsg. in Xylol weist zwei Absorptionsstreifen auf; der stärkste bei  $\lambda = 596,7$ , der schwächere bei  $\lambda = 546,8 \mu\mu$ ; in Benzoessäuremethylester  $\lambda = 600,6$  u.  $551,7 \mu\mu$ . Durch Oxydation entsteht 4,7-Dichlorisatin, orangegelbe Krystalle, F. 252°; l. in den meisten Solvenzien; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangefarben; in k. Alkali braunviolett, beim Erhitzen gelb. *β*-Phenylhydrazon, F. (aus Eg.) 265°. *β*-Oxim, F. (aus verd. A.) 245° unter Zers. — Octochlorindigo; Lsg. in Xylol blau im durchfallenden, violett im auffallenden Lichte; stärkste Absorption bei  $\lambda = 606,9$ , die schwächere bei  $555,4 \mu\mu$ ; Absorptionsmaxima in Benzoessäuremethylester bei  $604,3$  u.  $555,2 \mu\mu$ ; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> smaragdgrün; färbt in blauviolettönen Tönen; swl. Leukoverb. — 4,5,6,7-Tetrachlorisatin (durch Oxydation von Octochlorindigo), F. 294—295° (aus Essigester); sublimiert in gelben Dämpfen. Mit schmelzendem Alkali erhitzt, geht die Verb. in Tetrachloranilin, F. 118—120°, über; Acetylderivat, F. 160—162°. *β*-Phenylhydrazon des Tetrachlorisatins, F. 293° (aus Eg.), swl.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot.

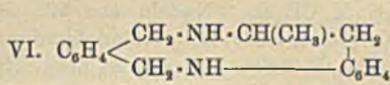
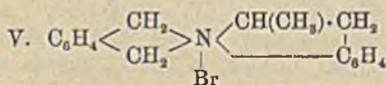
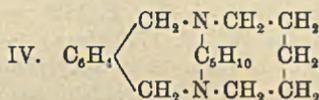
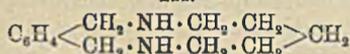
6,6'-Halogensubstitutionsprodukte des Indigos. Diese wurden erhalten ausgehend von 6,6'-Diaminoindigo (vgl. SCHWARZ, Monatshefte f. Chemie 26. 1253; C. 1906. I. 563). Der Weg zu den Halogenderivaten führt über die Tetrazoverbindung des Diaminoindigos. — 6,6'-Dijodindigo; die Diazolslg. wird in eiskalte KJ-Lsg. gegossen u. am nächsten Tage vorsichtig erwärmt; nach Zugabe von etwas NaHSO<sub>3</sub> wird filtriert und mit W. gewaschen; Ausbeute ungünstig. Zur Reinigung wird das Rohprod. unter Turbinieren in der Wärme mit 5%ig. NaOH behandelt und dann filtriert; dann wird das Prod. verküpt und durch Ausblasen regeneriert; blauviolette Krystalle (aus Benzoessäuremethylester); beim Erhitzen Zers. unter J-Abgabe; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> marineblau, in der Wärme schmutzigrün; swl. in den meisten Solvenzien. Absorptionsmaxima in Xylol: das stärkste bei  $\lambda = 598 \mu\mu$ , das schwächere bei  $\lambda = 546,5 \mu\mu$ ; in Benzoessäuremethylester:  $\lambda = 600,9$ , bezw.  $558,1 \mu\mu$ . — 6,6'-Dibromindigo, aus der Diazolslg. des Diaminoindigos nach SANDMEYER; Absorptionsmaxima in Xylol: das stärkste bei  $\lambda = 591,6$ , das schwächste bei  $\lambda = 536,5 \mu\mu$ ; in Benzoessäuremethylester:  $593,5$  u.  $554,0 \mu\mu$ . — 6,6'-Diamino-5,7,5',7'-tetrabromindigo (Cibabraun R); die Küpe ist orange; Absorption in Benzoessäuremethylester  $\lambda = 563,3 \mu\mu$ . Die Konstitution wurde bewiesen durch Eliminierung der beiden NH<sub>2</sub>-Gruppen und Analyse des Tetrabromindigos; ferner durch Oxydation zum Isatin und dessen Abbau zum entsprechenden 2,4-Dibromanilin, F. 79°; F. des Acetylderivats 144—146°. *β*-Phenylhydrazon des 5,7-Dibromisatins (F. des Dibromisatins 249—250°), gelb, F. 297—298°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot. *β*-Oxim, kanariengelb, Zers. bei 272°, ohne zu schmelzen; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> granatrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2365—73. 25/7. [11/7.] Mülhausen i. Els. Lab. Städt. Höhere Chemieschule.) SCHÖNFELD.

M. Scholtz, Die Umsetzung bicyclischer Ammoniumverbindungen mit sekundären cyclischen Basen. Ein Beitrag zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffes. Die aus o-Xylylenbromid u. sekundären aliphatischen Aminen entstehenden Ammoniumbromide von der Formel I. geben mit NH<sub>3</sub> die Basen von der Zus. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>·NH·R)·CH<sub>2</sub>·NH·R', wobei das Br-Atom gegen NH<sub>2</sub> ausgetauscht wird, und die Wanderung eines Alkyls von einem Stickstoffatom zum anderen stattfindet. Ebenso

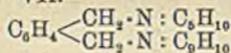
wirkt  $\text{NH}_3$  auf das Xylylenpiperidoniumbromid II. unter B. der Verb. III. Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 419; C. 98. I. 842) hat bei der Einw. von sekundären aliphatischen Basen auf Xylylenpiperidoniumbromid und andere Xylylenammoniumbromide bitertiäre Basen erhalten, was ihn veranlaßte, dem Prod. aus Piperidin und *o*-Xylylenpiperidoniumbromid die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{10})_2$  zu erteilen. Seit der Beobachtung, daß Ammoniak eine Wanderung der Alkyle bewirkt, sind indes Zweifel gegen diese Formulierung aufgetaucht (vgl. SCHOLTZ, WOLFRUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2306; C. 1910. II. 1474). Will man bei der Einw. des Piperidins einen analogen Reaktionsverlauf annehmen wie für Ammoniak, so sollte ersteres ebenfalls eine Aufspaltung des im Xylylenpiperidoniumbromid vorhandenen Piperidinringes bewirken, was zu einer Verb. von der Formel IV. führen würde. Ein direkter Beweis hat sich für diese Formel bisher nicht erbringen lassen. Indessen sind neuerdings zwei Isomeriefälle beobachtet worden, die keine andere Deutung zuzulassen scheinen.



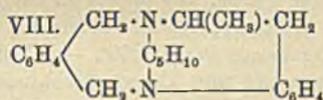
III.



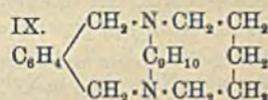
VII.



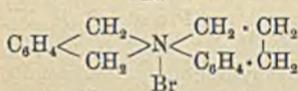
VIII.



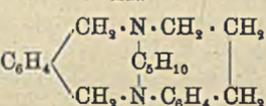
IX.



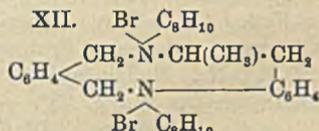
X.



XI.



XII.



*o*-Xylylenbromid gibt mit 2-Methyl-dihydroindol das *o*-Xylylen- $\alpha$ -methyl-dihydroindoliumbromid (V.). Dieses Ammoniumbromid geht bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  in das Propylenphenylen-1,2-xylylendiamin (VI.) über. Die Einw. von Piperidin auf das Ammoniumbromid liefert eine Verb., der die Formel VII. oder VIII. zukommen kann. Besitzt sie die Formel VII., so müßte sie auch aus  $\alpha$ -Methyl-dihydroindol und *o*-Xylylenpiperidoniumbromid entstehen. Tatsächlich wird hier aber eine isomere Verb. erhalten, was mit der Formel VII. unvereinbar ist. Formel VIII. scheint eine Erklärung zuzulassen. Auf Grund der Unterss. über die sterischen Verhältnisse des dreiwertigen Stickstoffes ist anzunehmen, daß die drei Valenzen in einer Ebene liegen. Hiernach ist die Möglichkeit der Existenz zweier Verbb. gegeben, deren Verhältnis durch die Formeln VIII. u. IX. gegeben ist. Dieselbe Isomerie liegt bei einem zweiten Verbindungspaar vor, das durch Einw. von Tetrahydrochinolin auf *o*-Xylylenpiperidoniumbromid und von Piperidin auf *o*-Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid (X.) entsteht. Hier kommt der einen Verb. die Formel XI., der anderen eine der Formel IX. entsprechende zu. Es fehlt vorläufig an jedem Anhalt, in welchem Falle die Kohlenstoffkette des Piperidins, u. in welchem die des Methyl-dihydroindols, bezw. des Tetrahydrochinolins dem äußeren Ringsystem

angehört. Die Verb. aus Xylylenpiperidiniumbromid schmelzen niedriger als die Isomeren und werden als  $\alpha$ -Verb. bezeichnet, während die höher schmelzenden als  $\beta$ -Verb. aufgeführt werden. — Sämtliche hier beschriebenen Basen sind sehr empfindliche *Reagenzien auf Salpetersäure*, mit der sie noch in der größten Verdünnung intensive Rotfärbung geben. Die Intensität der Färbung übertrifft die durch Brucin unter gleichen Bedingungen hervorgerufene, auch verblaßt die Farbe nicht wie beim Brucin, nach kurzer Zeit, sondern tritt im Laufe einiger Stunden immer stärker hervor.

*$\alpha$ -Xylylen- $\alpha$ -methylidihydroindoliniumbromid (V).* Aus o-Xylylenbromid,  $\alpha$ -Methylidihydroindol und KOH in sd. A. Vierscitige Prismen mit 1 Mol. W. aus W., löst sich zwischen  $135^\circ$  und  $140^\circ$  in ihrem Krystallwasser, wird oberhalb  $140^\circ$  wieder fest u. schm. dann bei  $207^\circ$ . Wasserfreie, sechseckige Tafeln vom F.  $207^\circ$  aus Chlf. + absol. Ä. — *Jodid*,  $C_{17}H_{13}NJ$ . Nadeln aus W., F.  $220^\circ$ . — *Chlorid*,  $C_{17}H_{13}NCl$ . Sechseckige Tafeln aus Chlf. + Ä., F.  $210^\circ$ ; sl. in W. — *Propylenxylylen-1,2-xylylendiamin (VI)*. Beim Erhitzen des Ammoniumbromids mit wss.  $NH_3$  auf  $200^\circ$  im Rohr. Dickfl. Öl,  $Kp_{16}$   $250$ — $255^\circ$  unter Zers. — *Verb.*  $C_{33}H_{34}N_2Br_2$  (XII). Aus der oben beschriebenen Base, o-Xylylenbromid und KOH in A. Prismen aus Chlf. + Ä., F.  $112^\circ$ . — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*,  $C_{33}H_{34}N_2, H_2PtCl_6$ . Orangegelbe Nadeln aus W., F.  $177^\circ$  (Zers.). — *o-Xylylenpiperidyl-2-methylidihydroindyl (VIII. und IX.)*.  $\alpha$ -Verb. Aus o-Xylylenpiperidoniumbromid, 2-Methylidihydroindol und A. im Rohr bei  $200^\circ$ . Nadeln aus PAe., F.  $87^\circ$ ; ll. in w. PAe. — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{28}N_2(CH_3J)_2$ . Nadeln aus W., F.  $173^\circ$  (Zers.), ll. in W. —  $\beta$ -Verb. Aus o-Xylylen- $\alpha$ -methylidihydroindoliniumbromid, Piperidin und W. bei  $200^\circ$ . Prismen aus A., F.  $102^\circ$ ; löst sich in konz. HCl und  $H_2SO_4$  farblos, in  $HNO_3$ , ebenso wie die  $\alpha$ -Verb., mit intensiv roter Farbe. Reduziert in essigsaurer Lsg.  $AgNO_3$  beim Erwärmen. — *Perchlorat*,  $C_{22}H_{28}N_2, HClO_4$ . Prismen aus W., F.  $182^\circ$ . — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{28}N_2, CH_3J$ . Tafeln aus W., F.  $200^\circ$ . — *o-Xylylentetrahydrochinoliniumbromid (X)*. Aus o-Xylylenbromid und Tetrahydrochinolin in sd. A. Nadeln aus W. oder A. + Ä., F.  $233^\circ$ . — *o-Xylylenpiperidyltetrahydrochinolyl (IX. und XI.)*.  $\alpha$ -Verb. Aus o-Xylylenpiperidoniumbromid, Tetrahydrochinolin und A. bei  $200^\circ$ . Öl; zers. sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{28}N_2, 2C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln aus A. + Ä., F.  $116$ — $117^\circ$ . — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{28}N_2(CH_3J)_2$ . Blättchen aus W., F.  $78^\circ$ . —  $\beta$ -Verb. Aus o-Xylylentetrahydrochinoliniumbromid, Piperidin und W. bei  $200^\circ$ . Prismen aus W., F.  $89^\circ$ ; löst sich in konz.  $H_2SO_4$  u. konz. HCl farblos. Zum Nachweis von  $HNO_3$  wird ein Körnchen Base in kristallisierte Schwefelsäure gelöst und mit salpetersäurehaltigem W. überschichtet. Ein Wasser, das im Liter 0,1 mg  $HNO_3$  enthält, zeigt nach wenigen Sekunden an der Berührungszone eine Rotfärbung, die noch nach einigen Stunden deutlich sichtbar ist. Andere Oxydationsmittel, wie  $CrO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$ , Br, rufen in der schwefelsauren Lsg. der Base dieselbe Rotfärbung hervor. — *Perchlorat*,  $C_{22}H_{28}N_2, HClO_4$ . Tafeln aus W., F.  $196^\circ$ . — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{28}N_2, CH_3J$ . Nadeln aus W., F.  $206^\circ$ , zl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2162—70. 11/7. [24/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. Pharmaz. Abt.)

SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

Bruno Kisch, *Physikalisch-chemische Untersuchungen am lebenden Protoplasma*. Sammelreferat über die wichtigsten Ergebnisse der in dem Institute von Prof. CZAPEK in Prag ausgeführten physiko-chemischen Arbeiten. (Die Naturwissenschaften 2. 533—37. 29/5. Pathol.-physiol. Inst. Köln-a/Rh.) PFLÜCKE.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Arsen und Mangan in einigen Pflanzenprodukten, welche den Tieren als Nahrung dienen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 903; C. 1914. I. 1689.) Die in der früher angegebenen Weise ausgeführten Bestst. führten zu folgenden Werten, ausgedrückt in mg pro 100 g:

	As		Mn		
	Frisch	Trocken	Frisch	Trocken	Asche
Luzerne . . . . .	0,018	0,050	1,80	5,00	53,73
Esparssette . . . . .	0,015	0,056	1,15	4,33	57,50
Wicke . . . . .	0,020	0,054	1,00	2,68	21,05
Klee . . . . .	0,012	0,037	1,75	5,38	49,29
Kartoffel . . . . .	0,008	0,031	0,036	0,14	4,23
Zuckerrübe . . . . .	0,005	0,061	0,133	1,63	11,43
Pappelblätter . . . . .	0,007	0,019	8,00	17,46	322,58
Kastanie . . . . .	0,005	0,011	0,70	1,56	140,00
Reis . . . . .	0,007	0,008	0,80	0,93	72,00
Mais (Samen) . . . . .	0,030	0,036	1,60	1,94	105,26
Mais (Stengel und Blätter) . . . . .	0,004	0,027	0,60	4,13	41,37
Gerste . . . . .	0,050	0,055	3,40	3,78	130,76
Hafer . . . . .	0,050	0,062	4,00	4,97	133,77
Kleie . . . . .	0,010	0,012	7,12	8,59	150,21
Wiesengras . . . . .	0,025	0,053	8,00	16,93	117,64

(C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 268—70. [20/7.\*])

DÜSTERBEHN.

P. Mazé, *Über den Mechanismus des Austausches zwischen der Pflanze und der äußeren Umgebung.* Studiert wurde diese Frage an Maispflanzen, die sich in einer Nährsalzlg. befanden, welcher 2—5% Saccharose zugesetzt wurden. Es ergab sich, daß bei dem Austausch zwischen den Wurzeln und der Nährlg. die Gesetze der Osmose nicht in merklicher Weise beteiligt sind. Die Absorptionstätigkeit der Wurzeln reduziert sich auf eine Filtration, deren Geschwindigkeit in jedem Augenblick von der Aktivität der zu derselben Zeit von der Pflanze geleisteten chemischen Arbeit abhängt. Die Pflanze stellt ein für W. und die in ihm gel. und kolloidal suspendierten Stoffe durchlässiges System dar. Diese Durchlässigkeit ist nicht nur in den Organen, welche mit der äußeren Umgebung in Verb. stehen, sondern auch in den verschiedenen Geweben, aus welchen die Pflanze zusammengesetzt ist, äußerst leicht regulierbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 271—74. [20/7.\*])

DÜSTERBEHN.

A. Müller, *Die Bedeutung der Alkaloide von Papaver somniferum für das Leben der Pflanze.* Auf Grund der Ergebnisse der von ihm ausgeführten Kulturverss. und quantitativen Alkaloidbestst. kommt Vf. zu nachstehenden Schlußfolgerungen: 1. Die Samen von Papaver somniferum sind alkaloidfrei. — 2. Die Alkaloide bilden sich in der Mohnpflanze derart, daß sie ca. 14 Tage nach der Keimung in geringer Menge nachgewiesen werden können. — 3. Es findet in der Folge ein Ansteigen des Alkaloidgehaltes statt, bis nach dem Abblühen die Füllung der Samen mit Reserveweiß beginnt. — 4. Dies Ansteigen ist kein regelmäßiges, sondern von der Beleuchtungsintensität, unter der die Pflanze sich entwickelt, abhängig, derart, daß längere Perioden trüben Wetters den Alkaloidgehalt bis auf Spuren vermindern können. — 5. Mit der Reifung der Samen nimmt der Alkaloidgehalt ab: a) bei Pflanzen, denen die Aufnahme von N-Verbb. aus dem Boden freisteht, derart, daß auch in dem Stroh nach der Samenreife Alkaloid noch quantitativ nachgewiesen werden kann; b) bei Pflanzen, denen durch Kultur in N-freier Nährlg. von der Blüte ab die Aufnahme von N aus dem Boden unterbunden

wird, derart, daß im Stroh nach der Samenreife Alkaloide selbst qualitativ nicht mehr, in den Kapselwänden solche nur noch in Spuren und nur noch qualitativ, nicht mehr quantitativ nachgewiesen werden können.

6. Daraus folgert Vf., daß die Alkaloide von *Papaver somniferum* bei der Samenreife von der Pflanze zur Eiweißsynthese aufgebraucht werden, also keine spezifischen Exkretstoffe darstellen. — 7. Wahrscheinlich ist auch, daß die ad 4. gefundene Minderung des Alkaloid-N bei trübem Wetter gleichfalls ihren Grund darin hat, daß das Alkaloid bei mangelnder Beleuchtungsintensität von der Pflanze zur Eiweißsynthese herangezogen wird. (Arch. der Pharm. 252. 280—93. 22/7. Königsberg. Botan. u. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Enzymatische Synthesen*. Zusammenfassender Bericht über das Wesen und die Tätigkeit der Enzyme, insbesondere in der chemischen Synthese. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 52. 421—24. 16/7.; 437—40. 23/7. Berner Antrittsvorlesung, gehalten am 16/5.) DÜSTERBEHN.

Ed. Rud. Kobert, *Die Spinat als Arzneinahrungsmittel*. Es wird die Bedeutung der Spinat für die Ernährung besprochen; insbesondere sind sie infolge ihres Saponingehaltes als Arzneisubstanzen und Nahrungsmittel zu empfehlen; die Saponine machen diese Nahrungsmittel schmackhaft und bekömmlich. (Beiträge zur Klinik der Tuberkulose 31. 481—89. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Léon Meunier, *Therapeutische Untersuchung, beruhend auf der Prüfung des Mageninhaltes*. Vf. untersuchte den Mageninhalt einer größeren Reihe von Personen nach einer Brot- u. nach einer Fleischmahlzeit in kryoskopischer Beziehung. Trägt man die Verdauungszeiten als Abszissen, die kryoskopischen Punkte als Ordinaten ein, so gelangt man nach einer Brotmahlzeit zu einer absteigenden, nach einer Fleischmahlzeit dagegen zu einer aufsteigenden Kurve, die sich einer Parallelen  $\Delta = 0,35$  nähert, ohne sie jedoch zu erreichen. Die gleiche absteigende Kurve erhält man nach der Darreichung einer konz., die gleiche aufsteigende Kurve nach der Verabfolgung einer verd. Salzlsg. Es folgt hieraus, daß eine Lsg., deren kryoskopischer Punkt sich am meisten dem Werte  $\Delta = 0,35$  nähert, am raschesten aus dem Magen entfernt wird. Um Reizungen der Magenschleimhaut nach Möglichkeit zu vermeiden, genügt es, die molekulare Zus. einer Arznei so zu wählen, daß sie möglichst genau dem kryoskopischen Punkt  $\Delta = 0,35$  entspricht. Dies trifft z. B. zu bei einer Lsg. von 9 g  $\text{NaHCO}_3$ , 20 g wasserfreiem Natriumditartrat, 11 g Natriumphosphat, 20 g KBr, 5,50 g NaCl, 40 g Pepton, 60 g Zucker, 9,35 g officineller HCl, 26,80 g officineller  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 15 g KJ, 32 g Glucose, 15,5 g Natriumsalicylat, 10 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pro l, sowie bei der Quelle Grande-Grille von Vichy. Eine 1%ig. Lösung von Cocainchlorhydrat muß z. B. einen Zusatz von 0,39 g NaCl erhalten, um das Optimum der Konzentration von  $\Delta = 0,35$  zu erreichen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 389—95. Juli.) DÜSTERBEHN.

Julius Donath, *Über den Einfluß der Nebennierenexstirpation und des d-Suprarenins auf die Blutkonzentration bei Katzen*. Für die Änderung der Blutkonzentration nach Nebennierenexstirpation, bzw. nach abnormer Anreicherung des Blutes mit d-Suprarenin und l-Adrenalin sind zwei Faktoren maßgebend, einerseits die Änderungen des Blutdrucks und andererseits die wahrscheinlich durch den Tonuszustand ihrer kontraktilen Substanz bedingte Permeabilität der Blutgefäße und Capillaren. Ausfall der Nebennieren erhöht letztere, ein dauernder Überschuß an d-Suprarenin setzt sie herab. In ersterem Fall kann daher auch bei normalem oder erniedrigtem Blutdruck Fl. aus dem Blut in die Gewebe übertreten (Blut-



verflüssigt Gelatine nicht, koaguliert Milch nicht u. nimmt die GRAMSche Färbung an. Eiweißhaltige, tierische, durch Fäulismikroben in Zers. übergeführte Substanzen wurden in verschiedenen Stadien der Zers. mit Kulturen des Glucobakter behandelt, ohne daß jedoch auch nur in einer Probe eine Verminderung der Zers. beobachtet werden konnte. Zuckerfreie, mit etwas Stärke versetzte Nährbouillon zeigte nach der Impfung mit Glucobakter bereits 15 Stdn. später bei 38° eine starke Nylanderrk. (Pharmaz. Ztg. 59. 589. 25/7. Mülhausen i. E.) DÜSTERBEHN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. P. Schoch, *Mitteilung über die Giftigkeit verschiedener Holzkonservierungsmittel*. Vf. widerspricht den Angaben von HUMPHREY und FLEMMING (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 128; C. 1914. I. 1102), daß die Giftigkeit kein Anhalt für die Wirksamkeit von Holzkonservierungsmitteln ist, u. macht auf Ungenauigkeiten in der Versuchsanordnung genannter Forscher aufmerksam. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 603—4. Juli. [23/4.] Austin. Texas-Univ.) GRIMME.

V. Grimm, A. Heffter und G. Joachimoglu, *Gewerbliche Vergiftungen in Flugzeugfabriken*. Es wird über Erkrankungs- und Vergiftungsfälle in Flugzeugfabriken berichtet. Die genaue Unters., sowie Tierverss. haben ergeben, daß diese durch *Acetylentetrachlorid* verursacht waren, welches zur Imprägnierung von Flugzeugen Verwendung findet. Mit Tetrachloräthan enthaltenden Lackpräparaten, sowie mit reinem Tetrachloräthan angestellte Tierverss. haben ergeben, daß sowohl bei Inhalation wie bei subcutaner und cutaner Applikation die Tiere schwer vergiftet werden. Das Tetrachloräthan wirkt nach Art des Chlf. narkotisch u. zeigt wie dieses, in kleinen Gaben wiederholt zugeführt, schwere Schädigungen des Stoffwechsels (Organverfettungen, Icterus, Albuminurie). Es wirkt auch zerstörend auf die roten Blutkörperchen und erzeugt manchmal Hämoglobinurie. Seine hämolytische Wrkg. ist 7-mal stärker als wie die des Chlf. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 48. 1—44. 6/7. Pharmak. Inst. Univ. Berlin. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Arden B. Johnson und B. W. Hammer, *Die spezifische Wärme von Milch und Milchpräparaten*. Die Vf. bestimmten die spez. Wärme von Milch u. Milchpräparaten in näher beschriebenen Apparaten bei verschiedenen Temp. Aus den beigegebenen Tabellen lassen sich nachstehende Mittelwerte entnehmen: *Vollmilch* (mit ca. 4,3% Fett) bei 0° = 0,920, bei 15° = 0,938, bei 40° = 0,930, bei 60° = 0,918. Das Vakuum liegt bei ca. 30°. — *Molken* (mit 0,25—0,3% Fett), Mittel für 23—33° = 0,975. — *Magermilch* (mit 0,3—0,38% Fett) bei 20—40° = 0,949, bei 60—70° = 0,963. — *Sahne*. Die spez. Wärme ist in hohem Grade vom Fettgehalt abhängig. Je höher letzterer, desto niedriger die spez. Wärme. So gab eine Probe mit 15% Fett bei 40—60° einen Mittelwert von 0,899, 20% Fett = 0,881, 30% Fett = 0,854, 45% Fett = 0,786, 60% Fett = 0,727. Dementsprechend liegen die Werte für *Butter* und *Butterfett* noch viel niedriger, Butter bei 40—60° = 0,568, Butterfett = 0,514. Die Unterschiede in den beiden letzten Werten sind auf den Wassergehalt der Butter zurückzuführen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 569—73. Juli. [19/3.] Amer. Chemistry and Dairy Dept. des Iowa State College.) GRIMME.

J. Cl. Jandin, *Über den Kefir*. Die an Tifliskefir durchgeführte Unters. hatte folgendes Ergebnis. Die Kefirknollen von Tiflis enthalten 4 verschiedene Keime, von denen 3 besonders wichtig sind, nämlich eine Hofe, welche Glucose, Galaktose und Saccharose in alkoh. Gärung versetzt, einen Bacillus, welcher Milchzucker in

Milchsäure verwandelt, und einen Mikrocooccus, welcher Milchzucker in Gärung versetzt. Der vierte Keim, eine Torula, scheint keine sehr wichtige Rolle zu spielen, es sei denn, daß sie durch die Schleier, welche sie an der Oberfläche bildet, diese und damit den Bacillus und Mikrocooccus gegen eine zu starke Einw. des Luft-sauerstoffs schützt. — Der Bacillus bildet Milchsäure, er spaltet den Milchzucker und ermöglicht dadurch der Hefe, die Glucose und Galaktose in alkoh. Gärung zu versetzen. — Der Mikrocooccus wirkt als schwaches Milchsäureferment u. vor allem als zähes Milchzuckerferment; er bildet die zusammenballende Substanz, den Knollen. — Die Kefirmikroben sind ohne Wrkg. auf das Milchl. — In bezug auf die Verdauung der N-Substanz ist die Wrkg. der Kefirkeime in keiner Weise mit derjenigen der Magendrüsen u. des Pankreas vergleichbar. Die Kefirmikroben greifen das Casein nur schwach an; die Peptonbildung ist unwesentlich.

Der zähflüssige Zustand des Kefirs gleicht indessen dem physikalischen Zustand der durch den Magen verdauten Milch; das Casein des Kefirs und dasjenige der durch den Magen verdauten Milch zeigen denselben Grad von feiner Verteilung u. Fluidität. Möglicherweise begünstigt dieser physikalische Zustand des Caseins die Einw. des Pankreas auf denselben. (Bull. des Sciences Pharmacol. 21. 356—63. Juni. 400—9. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Albert Gascard, *Über die Gegenwart eines Alkohols und einer Säure, beide von  $C_{32}$ , im Wachs von Tachardia luca.* Der Stocklack des Handels gibt an sd. 95%<sub>10</sub>g. A. das gesamte Harz u. den größten Teil des Wachses ab; zurück bleiben Bruchstücke von Holz und Insekten, die mit einem Farbstoff angefüllt sind. Dieser Rückstand enthält (auf Stocklack berechnet) 0,4—1%<sub>10</sub> Wachs, welches sich in sd. Bzl. löst. Aus der Benzollsg. krystallisiert beim Erkalten ein Ester, das *Lacceryllaccerat*,  $C_{32}H_{63}O_2 \cdot C_{32}H_{65}$ , aus. Farblose Krystalle, F. 94°, unl. in A., Ä., Eg., l. in h. Chlf. und Bzl., wird durch alkoh. Kalilauge zu Laccerol (Dotriacontanol) und Laccersäure (Dotriacontansäure) verseift. *Laccerol* (Dotriacontanol),  $C_{32}H_{66}O$ , rautenförmige Blättchen aus A. oder Bzl., Winkel anscheinend 60 und 120°, F. 88°, wl. in k., ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. — Jodid,  $C_{32}H_{65}J$ , aus dem Laccerol, P und J, rautenförmige Blättchen aus Ä., F. 71°, wird durch Na-Amalgam zum *KW-stoff*,  $C_{32}H_{60}$ , F. 70,5°, reduziert. — *Laccersäure* (Dotriacontansäure),  $C_{32}H_{64}O_2$ , rautenförmige Blättchen aus Bzl., F. 95—96°; Äthylester, F. 76°. Durch Reduktion des Äthylesters mittels A. und Na erhält man das Laccerol, durch Oxydation des letzteren mit KOH bei 250° die Laccersäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 258—60. [20/7.\*])

DÜSTERBEHN.

E. Feder, *Über den Wassergehalt von Fleischwaren.* Untersuchungen über den Wassergehalt von Fleischwaren haben ergeben, daß Fleischwaren auch ohne Zusatz von Bindemitteln oft einen ganz übermäßigen Wasserzusatz erfahren. Die Vf. empfiehlt, gegen diesen Mißbrauch energische Maßnahmen zu treffen. (Chem.-Ztg. 38. 709—11. 4/6. Chem. Untersuchungsamt Aachen.)

JUNG.

## Medizinische Chemie.

F. Quade, *Über die chemischen Grundlagen der Disposition.* Der Vf. weist darauf hin, daß die Beantwortung der Frage nach den Verschiedenheiten der Disposition für Infektionskrankheiten etc. zum großen Teile infolge der Bedingung durch chemische Verhältnisse im Organismus nicht eine anatomische, sondern eine chemisch-physiologische ist. (Die Naturwissenschaften 2. 530—33. 29/5. Berlin-Halensee.)

PFLÜCKE.

**Otto Neubauer**, *Verwendung von Kreatinin zur Prüfung der Nierenfunktion*. Als eine einfach zu prüfende Nierenfunktion, die bei Erkrankungen besonders leicht geschädigt wird, scheint die Ausscheidung des *Kreatinins* durch die *Niere* zu sein. Über die Art der Ausführung der Belastungsprobe mit Kreatinin vgl. im Original. (Münch. med. Wchschr. 1914. 857—59. II. Med. Klinik. München.) SCHÖNFELD.

**Fr. Rolly und A. Christjansen**, *Beitrag zum Stoffwechsel im Kochsalzfieler*. Kaninchen, welchen konz. (3%ig.) NaCl-Lsg. injiziert worden ist, reagieren darauf stets mit einer Temperatursteigerung; dagegen wird nach Injektion von physiologischer NaCl-Lsg. nur in einem Teil der Fälle Temperatursteigerung beobachtet. Nach Injektion von konz. NaCl-Lsg. erfolgt eine mehr als doppelt so große N-Mehrausscheidung im Urin als nach solcher von physiologischer NaCl-Lsg.; auch der respiratorische Stoffwechsel ist in diesem Falle viel mehr gesteigert als nach Injektion von physiologischer NaCl-Lsg. Demnach scheint die konz. NaCl-Lsg. im Körper noch sekundäre Prozesse (Schädigung der Körperzellen und dadurch Freiwerden von eiweißhaltigen Zellbestandteilen) auszulösen, welche durch ihren Einfluß auf den Stoffwechsel zu einer Erhöhung des N- und respiratorischen Stoffwechsels führen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 77. 34—44. 25/6. Leipzig. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**H. Finnemore**, *Narkoseäther des Handels*. Die wichtigsten Prüfungsmethoden auf die am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen von Narkoseäther (Aceton,  $H_2O_2$ , Aldehyde, Vinylaldehyd, A. und W.) sind eingehend besprochen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 39. 138—39. 25/7.) GRIMME.

### Agrikulturchemie.

**V. Vermorel und E. Dantony**, *Über die chemische Zusammensetzung der alkalischen Bordeauxbrühen und über das lösliche Kupfer, welches dieselben enthalten*. Die Unters. der alkal. Bordeauxbrühen ergab folgendes. Wenn man einen Überschub von Kalk in eine Kupfersulfatlsg. einträgt, erhält man, je nach der Schnelligkeit, mit der die Kalkmilch zugesetzt wird, blaue Kupferhydrate oder grüne, basische Kupfersulfate. In dem Falle, wo sich Kupferhydrate bilden, entsteht vor allem das beständige PÉLIGOTsche Hydrat. Die alkal. Bordeauxbrühen enthalten, entgegen der bisherigen Annahme, im Augenblick ihrer Verwendung sämtlich Kupfer in gel. Zustände, und zwar 2000—4000 mal mehr, als zur Verhinderung des Keimens des Mehltaus erforderlich ist. Die Vorwürfe, welche man diesen Brühen ständig macht, sind daher vollständig unberechtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 266—68. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

**E. Blanck**, *Agrikulturchemie. I. Bericht über Fortschritte vom Juli 1913 bis Juni 1914* (vgl. auch C. 1913. II. 1611). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 113—25. 1/8.) PFLÜCKE.

**Albert Atterberg**, *Die Eigenschaften der Bodenkörner und die Plastizität der Böden*. Übersichtliche Darst. der Ergebnisse der früheren, an anderer Stelle referierten, Arbeiten des Vfs. (Kolloidchem. Beih. 6. 55—89. 15/7.) SCHÖNFELD.

### Mineralogische und geologische Chemie.

**E. Stecher**, *Hemimorphe Eiskristalle*. Im Erzgebirge wurden Graupeln beobachtet, die vorwiegend prachtvolle, stereometrisch gesprochen sechsseitige Pyra-

miden (5—6 mm Kantenlänge) von etwas größerer Steilheit als die Quarzpyramide mit großer Grundfläche waren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 456. 1/8. Chemnitz.)  
ETZOLD.

A. Johnsen, *Über das Wachstum von Jodkaliumkrystallen auf Muscovit*. FRANKENHEIM entdeckte die regelmäßige Aufwachsung von Jodkalium auf Muscovit u. war der Meinung, es entstünden entgegen der sonstigen Würfelbildung Oktaeder (Ann. der Physik [4] 37. 521). Die vom Vf. vorgenommene Nachprüfung ergab, daß tatsächlich Würfel- und nicht Oktaederflächen entstehen. Das gleiche Verhalten dem Muscovit gegenüber zeigen KBr und KCl. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 490—92. 15/8. Kiel.)  
ETZOLD.

Erwin Kittl, *Disthen vom Klosterkogel bei Admont*. In Klastoporphyroiden, bezw. wohl schon als Sericitschiefern zu bezeichnenden Gesteinen setzen bis 15 cm breite Gänge auf, die meist aus Cyanit bestehen und neben diesem höchstens Quarz und Eisencarbonat enthalten. Dieser weiße, blaß- bis himmelblaue Cyanit ist das erste in Gesteinen der obersten Tiefenstufe bekannt gewordene Vorkommnis und spricht für B. bei verhältnismäßig niedriger Temp. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 463—64. 1/8. Leoben.)  
ETZOLD.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate IX*. (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 52. 372; C. 1913. II. 897.) Der untersuchte Voltait von Schmölnitz bestand fast ganz aus schwarzem Voltait; nur an einer Stelle waren demselben kleine Körner von *Szomolnokit* beigemengt. Letzterer enthielt 34,46% FeO, 7,43% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45,66% SO<sub>3</sub> u. 12,45% H<sub>2</sub>O. — Voltait von Schmölnitz: D.<sup>20</sup> 2,695; Zus.: SO<sub>3</sub> 46,78%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,47%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,58%, FeO 14,07%, ZnO 1,69%, CuO 0,55%, MgO 0,48%, NiO 0,08%, K<sub>2</sub>O 4,73%, Na<sub>2</sub>O 0,50%, H<sub>2</sub>O 15,70%. Zieht man R<sub>2</sub>O u. RO zusammen, so gelangt man zur Formel R<sub>3</sub><sup>II</sup>R<sub>2</sub><sup>III</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> + 9H<sub>2</sub>O; durch diese Formel tritt der Voltait in eine stöchiometrische Beziehung zum Ferrinatriit, Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Der Voltait beginnt erst bei 200° sein W. abzugeben. Die Verss. des Vfs. über das Verhalten einer wss. Voltaitlsg. beim Eintrocknen gaben Resultate, die von den durch BLAAS (Ztschr. f. Krystallogr. 10. 409) mitgeteilten in mancher Beziehung abweichen. Aus der wss. Lsg. krystallisierte in großen Mengen Eisenvitriol aus; daneben fand sich gelber Metavoltin und wahrscheinlich amorphes Ferrisulfat. Beim Wiederbefeuchten des Krystallisationsprod. mit wenig W. löst sich alles bis auf den Metavoltin; zugleich erscheinen kleine Alaunoktaeder. Beim Eintrocknen einer mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Voltaitlsg. schieden sich neben dem Voltait 1. dem *Halotrichit* nahestehende Nadelchen, *Rhomboklas* u. ein Salz, welches nicht näher definiert werden konnte, aus. Zur Darst. künstlicher Voltaitkrystalle läßt man die wss. Lsg. eintrocknen, befeuchtet mit einem Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gibt so viel W., daß sich alles gerade löst. An den Krystallen wurde beobachtet: Hexaeder mit durch Oktaeder abgestumpften Ecken, Oktaeder mit durch Hexaeder abgestumpften Ecken und Kombinationen von Würfel, Oktaeder u. Dodekaeder. Über die optischen Eigenschaften etc., vgl. im Original. Durch Vergleich der Voltaitanalyse mit den Analysen anderer Autoren gelangte der Vf. zu folgenden Voltaitformeln: 1. Formel des RO-ärmsten Voltaits: KSO<sub>4</sub>-R<sup>II</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>III</sup> <  $\frac{SO_4H}{SO_4H}$  + 5 aq.; 2. Formel des RO-reichsten: KSO<sub>4</sub>-R<sup>II</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>III</sup> <  $\frac{SO_4-R^{II}HO}{SO_4-R^{III}HO}$  + 5 aq.; Formel des im natürlichen Voltait mitgelösten Ferrisulfats: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 4½ H<sub>2</sub>O. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 127—47. 14/7. Graz. Min. Inst. Univ.)  
SCHÖNFELD.

J. Koenigsberger, *Molybdänglanz im Aaregranit*. Vf. fand den Molybdänglanz in den aplitischen Gängen u. der aplitisch-dioritischen Randfacies des Nordrandes des südlichen Aaregranites, ferner in einer Spalte als Fortsetzung der Biotitfasern der reichlich biotitführenden dioritischen Randfacies und schließlich als zu einem dünnen Belag auseinandergezogene Ader in einem typischen Milonit-schiefer. Bei allen diesen Vorkommnissen handelt es sich um Gesteinsminerale, bzw. magmatisch-pneumatolytische Erzgangminerale im Gestein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 493—94. 15/8.) ETZOLD.

W. Wernadski, *Über Kobaltnickelpyrit*. HENGLEIN hat (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 129; C. 1914. I. 1455) den Kobaltnickelpyrit von MÜSEN als neues Mineral beschrieben. Vf. macht darauf aufmerksam, daß er den Namen in seiner russisch geschriebenen Mineralogie für kobalt- und nickelhaltige Pyrite gebraucht hat. Der Vergleich seiner u. der von HENGLEIN gegebenen Analysenzahlen zeigt große Verschiedenheiten für das Eisen (16—27,1%), so daß vielleicht nicht isomorphe, sondern mechanische Mischung von Pyrit u. Kobaltnickelsulfid vorliegt. Bestätigt sich das, so müßte eigentlich das Kobaltnickelsulfid einen neuen Namen erhalten, da wir auch  $(\text{Fe,Co,Ni})\text{S}_2$  als besonderes Mineral unterscheiden müssen. Die Notwendigkeit, die verschiedenen Kiesarten zu unterscheiden, ist nicht nur durch die morphologischen Verschiedenheiten, sondern auch durch die paragenetischen Verhältnisse gegeben. Die Kobaltnickelpyrite sind nur 1. in metamorphischen Gebieten in Zusammenhang mit ziemlich basischen Eruptivgesteinen (Gabbro) und 2. in Erzgängen mit anderen Co- und Ni-haltigen Sulfiden, Arseniden u. Antimoniden beobachtet worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 494—96. 15/8. Petersburg.) ETZOLD.

Ernst Wittich, *Über Edelsteinfunde auf der Halbinsel Niedercalifornien*. Schwarzer Turmalin war bis jetzt aus dem San Pedro Martyr-Gebirge bekannt, jetzt wurden schön rosarote *Rubellite* im Gebiete des Arroyos von San Pedro in dunklem Glimmerschiefer, sowie in Quarzfeldspatungen desselben gefunden. Zus.:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
37,54	2,60	43,46	0,64	0,27	9,12	0,12	0,56	1,58	2,51	1,87	100,27

In diese *Rubellite* eingesprengt sind bisweilen kleine, tiefblaue, opake *Sapphire*, auch kommen mit den schwarzen Turmalinen durchsichtige, lichtgrüne oder opake, gelbgrüne *Berylle*, *Hessonite* u. *Spessartine* vor. Die B. der Dioritgranitintrusionen, welche zur Entstehung der Edelsteine Anlaß gab, fällt etwa in die Zeit des Turons. Auf Spalten von Dioriten wird *Türkis* gefunden, der wahrscheinlich mit Kupferquarzgängen in ursächlichem Zusammenhange steht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 449—56. 1/8.) ETZOLD.

G. Weißenberger, *Über die Verteilung der Radioelemente in Gesteinen. II. Zur Kenntnis der Quellsedimente*. Die Eisenquelle der Villnösserschlucht, deren Radioaktivität durch BAMBERGER und KRÜSE bestimmt wurde (Monatshefte f. Chemie 34. 403; C. 1913. I. 1458), tritt aus dichtem Graphitquarzit hervor und setzt beim Zutagetreten reichlichen, rotbraunen, radioaktiven Sinter ab. Jenes Gestein weist neben Quarz (mit Einschlüssen von Rutil und Titanit) Graphit, Pyrit, Muscovit, Zirkon und Leukoxen auf. Der rotbraune, in HCl l. und dabei einen Kieselsäurerückstand hinterlassende Schlamm besteht hauptsächlich aus Eisenhydroxyd neben etwas Sulfat, Phosphat u. Carbonat, sowie Al, Mn, Mg, Cu, Na u. Spuren von Titan und Zirkon. Demnach wird im Gestein der Pyrit am stärksten angegriffen. In den Nd. geht auch fast die ganze Menge der radioaktiven Substanzen über. Der

Radiumgehalt des Sinters und des W. wurde nach im Original einzusehenden Methoden bestimmt und dargetan, daß die flockigen Ndd. von Fe und Mn stark adsorbierend auf das Radium wirken. Der Urannachweis gelang nicht, ebenso wenig der von Thorium, dagegen wurde der Mesothoriumgehalt quantitativ bestimmt. Da der Radiumgehalt parallel mit dem an Eisen im Sinter wächst, muß das Ra wesentlich im Pyrit enthalten sein. Es ließ sich bestimmen, daß durch Extraktion des Pyrits aus dem Gesteinspulver 82% des gesamten Ra und 17,9% des Mesothoriums entfernt wurden, letzteres ist also namentlich im unl. Teil des Gesteins (Zirkon) vorhanden. Die Analysen des Gesteins, Quellwassers u. Sinters (4 Proben), sowie die Emanationsbest. sind im Original nachzulesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 481—90. 15/8. Wien.) ETZOLD.

K. Kähler, *Die durchdringende Strahlung der Atmosphäre.* Kurzgefaßter historischer Überblick über die Erforschung der atmosphärischen Radioaktivität, Besprechung der Versuchsanordnung bei der Messung der durchdringenden Strahlung, nähere Beschreibung des Meßapparats, sowie über die Störungen u. Fehlerquellen bei diesen Messungen, schließlich Zusammenfassung der Beobachtungsergebnisse u. über den Ursprung der durchdringenden Strahlung der Atmosphäre. (Die Naturwissenschaften 2. 501—5. 22/5. Potsdam.) PFLÜCKE.

### Analytische Chemie.

P. Kaschinski, *Über hydrolytische Prozesse, die beim Abdampfen von Wässern und wässrigen Auszügen, beim Trocknen und Glühen ihrer Trockenrückstände vor sich gehen.* Zweck der Unters. war die Erforschung der bei der üblichen Best. der Trockenrückstände von Wässern und wss. Auszügen vor sich gehenden hydrolytischen Prozesse. Als Material dienten sog. „Rapa“ (Wasser der salzigen Seen) und der wss. Auszug aus dem Mineralschlamm der MANYTSCH-GRUSSCHEN Sanitätsstation (Donsches Militärgelände). Die durch Abdampfen erhaltenen Rückstände wurden bei 180° getrocknet; einige dieser Rückstände wurden schwach geglüht. Die geglühten Rückstände wurden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  befeuchtet und nochmals getrocknet. Die Rückstände wurden mit W. aufgenommen und analysiert. Die Resultate dieser Analysen, sowie der Analysen des „Rapa“ und des Schlamms sind tabellarisch zusammengestellt. Die Hydrolyse äußerte sich zunächst in der Zers. der Chloride, Bromide und Jodide. Die nicht geglühten „Rapa“-Rückstände haben bis zu 25%, die geglühten bis 50% Cl verloren (Schlammrückstände 10, bzw. 30%). Das gleiche wurde für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beobachtet; in den geglühten Rückständen ist mehr als die Hälfte des Mg unl. in W. Entsprechende Veränderungen sind auch in der Alkalität der Trockenrückstände beobachtet worden. Daraus folgt, daß beim Abdampfen dieser Lsgg. etc. die Hydrolyse in sehr weitgehendem Maße vor sich geht; der Prozeß setzt sich beim Glühen der Trockenrückstände fort. Aus noch unveröffentlichten Zahlen folgt, daß das Gewicht der Trockenrückstände einiger Wässer und wss. Auszüge, bezogen auf 1 l, sich in Abhängigkeit von den Bedingungen des Abdampfens und Trocknens wesentlich verändert, und zwar in Abhängigkeit vom Volumen der Fl. und von der Größe der Schale. Der Einfluß anderer Bedingungen auf den Verlauf der Hydrolyse soll durch weitere Verss. festgestellt werden. (Russisches Journ. f. experimentelle Landw. 1913. 368—75; Annales et Revue de chimie analytique 18. 385. 15/10. 1913; Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Julius Zink und Friedrich Hollandt, *Kritische Betrachtungen über die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer und C. Blacher.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 27.

235; C 1914. I. 2015.) Die *Blachersche Methode* ist nach den Untersuchungsergebnissen allen bisher gebräuchlichen titrimetrischen Härtebest., was Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate betrifft, überlegen. Sie wird ferner überall da anzuwenden sein, wo es sich um die Best. der alkalischen Erden in wss. Lsgg. handelt, die mit Phenolphthalein einwandfreie Umschläge zu geben vermögen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 437—40. 14/7. [21/4.] Staatl. hygien. Inst. Bremen.) JUNG.

Ernst Schmidt, *Über den Nachweis sehr kleiner Mengen seleniger Säure in der Schwefelsäure*. Durch Kodeinphosphat lassen sich noch 0,0001%  $H_2SeO_3$  in Schwefelsäure durch die auftretende Grünfärbung mit genügender Schärfe erkennen. Für eine stark eisenhaltige  $H_2SO_4$  ist die Kodeinrk. nicht verwendbar, da derartige  $H_2SO_4$  mit Kodein und Morphin schwach blau gefärbt wird. Immerhin läßt sich die Rk. auch zum Nachw. von  $H_2SeO_3$  in der gewöhnlichen englischen  $H_2SO_4$  verwenden. Der Nachw. von  $H_2SeO_3$  mit Hilfe von  $H_2SO_3$  oder  $SnCl_2$  ist weniger empfindlich, als der durch Kodein.  $SO_3$ -haltige  $H_2SO_4$  liefert bei einem Gehalt von 0,0001%  $H_2SeO_3$  keine Färbung; wohl aber, wenn dieser S. noch 0,0001%  $H_2SeO_3$  zugesetzt wird. *Tellurige S.* färbt kodeinbaltige  $H_2SO_4$  erst nach längerer Zeit rötlich oder blaßblau; bei Zusatz von 0,0001%  $H_2SeO_3$  tritt auch hier die charakteristische Grünfärbung auf. (Arch. der Pharm. 252. 161—65. 27/6. Pharmazeut.-chem. Inst. Univ. Marburg.) SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung des Protcidammoniaks*. Die vom Vf. angegebene Methode (vergl. LUNGE-BERL, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. II., S. 268) ist etwas abgeändert und vereinfacht worden. Weil sich die Kaliumpersulfatlg. schlecht hält, verwendet der Vf. jetzt pulverförmiges Kaliumpersulfat, ferner statt 0,2-n.  $H_2SO_4$  jetzt konz.  $H_2SO_4$ . (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 440. 14/7. [20/4.] Budapest.) JUNG.

Launcelot Andrews, *Die jodometrische Bestimmung des Arsens nach Fällung als Metall*. Nochmalige Erwiderung auf die von BRANDT (Chem.-Ztg. 38. 295; C. 1914. I. 1303) bezüglich der Methode von ANDREWS und FARR aufgestellten Behauptungen. (Chem.-Ztg. 38. 983—84. 4/8. [März 1914.] Washington.) JUNG.

L. Brandt, *Die jodometrische Bestimmung des Arsens nach Fällung als Metall*. Antwort auf die Bemerkungen von ANDREWS (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 38. 984. 4/8. [Mai.] Breslau.) JUNG.

Th. Döring, *Fortschritte auf dem Gebiet der Metallanalyse im Jahre 1913*. Zusammenfassende Darst. der neuesten Forschungsergebnisse. (Chem.-Ztg. 38. 893—94. 14/7. 965—66. 30/7. 993—95. 6/8. u. 1006—9. 11/8.) JUNG.

H. Adie Phillips, *Die Beständigkeit von Zimtaldehyd*. Zur Best. des Aldehydgehaltes in Zimtöl werden nach Vf. ca. 0,2 g Öl in 10 ccm 95%ig. A. gel., in einem 200 ccm Erlenmeyerkolben mit 100 ccm W. geschüttelt u. mit einer Lsg. von 0,3 g Semioxamazid in 15 ccm sd. W. versetzt. 1 Stde. mit der Maschine schütteln, 6 Stdn. stehen lassen. Nd. = Zimtaldehydsemioxamazon im Goochtiigel saumeln, mindestens 1 Tag bei 150° trocknen u. wägen. Gewicht  $\times 60,83$ , dividiert durch die Einwage = % Zimtaldehyd. — Die Verss. des Vfs., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, ergaben, daß reiner Zimtaldehyd relativ leicht an der Luft zu Zimtsäure oxydiert wird, dagegen ist die Oxydation im Zimtöle sowohl als auch bei reinem Aldehyd während der zur Bestimmung erforderlichen

Dest. mit Wasserdampf so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 39. 129—30. 25/7. London W. C. Unters.-Lab. der Pharm. Soc.) GRIMME.

E. Twitchell, *Die Schmelz- und Erstarrungspunkte von Mischungen von Fettsäuren und die Anwendung dieser Werte zur Kenntnis der Zusammensetzung solcher Gemische*. Für die grundlegenden Verss. dienten Stearinsäure, Palmitinsäure, Behensäure u. Ölsäure, die EE. wurden bestimmt mit je 20 g Substanz in einem BECKMANNschen App. zur Best. der Gefrierpunktserniedrigung, die FF. in einer Capillare, wobei die Temp. zunächst schneller, in der Nähe des F. pro Minute um  $\frac{1}{10}^{\circ}$  gesteigert wurde. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß eine der festen SS. aufgefäßt wurde als Lösungsmittel für größere oder kleinere Mengen der anderen SS. Es ergab sich, daß der F. der als Lösungsmittel dienenden S. durch einen Zusatz von 10% einer anderen S., oder Mischungen derselben zu gleichen Teilen um rund  $2^{\circ}$  herabgesetzt wurde. Bei den EE. betrug die Erniedrigung bei Zusatz von festen SS. für je 10% rund  $2,2$ — $2,5^{\circ}$ , bei Ölsäure  $1,8^{\circ}$ . Eine Ausdehnung der Verss. auf die festen SS. von Baumwollsaatöl und Menbadeöl zeigte, daß es sehr wohl möglich ist, durch wechselseitige Anwendung von wohldefinierten Fettsäuren als Lösungsmittel aus den erhaltenen Erniedrigungen der EE. u. FF. die Zus. von Fettsäuregemischen zu ermitteln. Zwecks Einzelheiten, besonders bezüglich der Berechnungen, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 564—69. Juli. [25/3.] Wyoming. Ohio.) GRIMME.

P. Berg und J. Angerhausen, *Die Abscheidung der Sterine aus den Fetten mittels Digitonin*. Das Verf. von WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 244; C. 1909. I. 536) zur *Sterinabscheidung* mittels *Digitonin* läßt sich in der *Fettanalyse* verwenden, wenn man den folgenden Weg einschlägt: 50 g geschm. Fett werden in einem Scheidetrichter mit 20 ccm 1%ig. Digitoninlsg. in 90%ig. A. bei  $60$ — $70^{\circ}$  geschüttelt. Hierauf setzt man 25 ccm Chlf. hinzu, schüttelt durch, läßt stehen, damit sich die Schichten trennen. Die Chloroformfettlsg. wird abgelassen und bei  $60$ — $70^{\circ}$  filtriert. Hierauf filtriert man durch dasselbe Filter die Alkoholschicht, in der sich die Hauptmenge des Digitonids befindet. Das Filter wird mit Ä. ausgewaschen, u. der Nd. noch feucht mit Ä. in ein Kölbchen gespült, nochmals filtriert, mit Ä. ausgewaschen und in einem Reagensglas mit 3 ccm Essigsäureanhydrid gekocht; in k. W. gestellt, scheiden sich die Krystalle von Sterinacetat aus, die aus absol. A. umkrystallisiert werden müssen. Als Lösungsmittel wurde Chlf. gewählt, weil es im Gegensatz zu Ä. die Fähigkeit besitzt, bei  $60$ — $70^{\circ}$  das im Überschuß zugesetzte Digitonin in Lsg. zu halten, ohne lösend auf die Digitonide zu wirken. (Chem.-Ztg. 38. 978—79. 4/8. Staatl. hygien. Inst. Hamburg.) JUNG.

R. Fosse, *Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Harnstoffmengen für Verdünnungen über 1‰*. (Vgl. S. 269.) Bei Konzentrationen von  $0,1$ — $1$  g Harnstoff pro l wählt man eine der folgenden Arbeitsweisen. — A. Die genau abgemessene Menge der Harnstofflsg. verdünnt man mit dem doppelten Vol. Eg. und setzt dreimal in Zwischenräumen von je 10 Min. je  $\frac{1}{30}$  Vol. einer 10%ig. methylalkoh. Xanthydrollsg. zu. Eine Stunde nach dem letzten Zusatz wird abfiltriert. — B. man versetzt das Gemisch aus 1 Vol. Harnstofflsg. und 2 Vol. Eg. mit  $\frac{1}{30}$  des Gesamtvol. an 10%ig. methylalkoh. Xanthydrollsg. und filtriert nach einer Stunde ab. Die Versuchsfehler erstrecken sich auf die dritte, selten dagegen auf die zweite Dezimale. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 253—56. [20/7.\*]) DÜSTERBEHN.

P. Heermann, *Prüfungsnormen und -verfahren, aufgestellt von der „Echtheitskommission“*. Es werden die Beschlüsse der Kommission für die Aufstellung von

einheitlichen Echtheitsprüfungsverfahren für Textilerzeugnisse, die Prüfungsvorschriften etc. zur Feststellung der *Echtheit von Färbungen* wiedergegeben. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 228—43.) SCHÖNFELD.

Paul Nicolardot, *Die Analyse der Farbpasten (speziell der Lithopone)*. Erwiderung an MAZZA (vgl. S. 359). (Ann. des Falsifications 7. 304—5. Juni.) SCHÖNFELD.

S. R. Church und John Morris Weiss, *Paraffinverbindungen in Steinkohlenteercreosot und ihr Verhalten bei der Charakterisierung*. Die Unterss. der Vff. ergaben, daß die Sulfonierungsprobe nur beschränkten Wert zum Nachweis von Paraffinverb. aus Petroleum in Creosotöl hat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 396—98. Mai 1914. [31/12.\* 1913.] New York City. Unters.-Lab. der BARRETT Manufacturing Co.) GRIMME.

## Technische Chemie.

F. W. Heyl und J. F. Staley, *Mitteilungen über die Bestimmung von Nitroglycerin*. Die Methode der Vff. basiert auf der quantitativen Best. des N und soll vor allem bei pharmazeutischen Zubereitungen des Nitroglycerins (Tabletten etc.) angewandt werden. Die Ausführung der Best. gestaltet sich wie folgt: Eine abgewogene Menge der gepulverten Probe wird mit wasserfreiem Ä. extrahiert, die äth. Lsg. im Vakuum bei Zimmertemp. zur Trockene verdampft u. der Rückstand in 1—2 cem A. gel. Zugeben von 1 g Salicylsäure, in Kältemischung abkühlen, versetzen mit 40 cem Salicylsäure-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (gut gekühlt) und unter beständigem Schütteln allmählich auf Zimmertemp. erwärmen. Nach Zugabe von 2 g Zinkstaub 6 Stdn. stehen lassen; 5 Min. gelinde erwärmen und nach Zusatz von 10 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die KJELDAHLsche Best. in der üblichen Weise beendigen. Als Absorption-, resp. Titrationsfl. dienen  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. (Amer. Journ. Pharm. 86. 195—98. Mai. [März.] Kalamazoo. Lab. der UPJOHN Co.) GRIMME.

Friedrich Thalberg, *Talk als Schmiermittel*. Der Vf. berichtet über Verss., *Talk als Schmiermittel* brauchbar zu machen, entsprechend dem ACHESONSchen Verf. für Graphit. Durch Einw. von Ammoniak auf Talk gelingt es, diesen in eine Form überzuführen, welche sehr gut in W. suspendiert, nur schwer abzufiltrieren ist und eine sich sehr schwer absetzende Suspension in mittelschweren Schmierölen gibt. Mit schweren Mineralölen gibt Talk auch unpräpariert ein ziemlich brauchbares Schmiermittel. (Chem.-Ztg. 38. 711—12. 4/6. Berlin.) JUNG.

F. Honcamp, *Die Stickstofffrage, ihre Entwicklung und Lösung, sowie ihre Bedeutung für Industrie und Landwirtschaft*. Nach geschichtlicher Einleitung werden die dieses Thema betreffenden Fragen in allgemein verständlicher Darstellungsform besprochen. (Die Naturwissenschaften 2. 511—15. 22/5. 538—43. 29/5. Rostock.) PFLÜCKE.

Friedrich Linde, *Die Erzeugung von Wasserstoff*. Referat über einen beim 3. Internationalen Kältekongreß im Septbr. 1913 (Washington-Chicago) gehaltenen Vortrag. Besprochen wird das Verf. der LINDESchen Eismaschinengesellschaft, Wasserstoff aus Wassergas durch fraktionierte Verflüssigung herzustellen, sowie die daran anschließende Verwertung des H zur Härtung von Fett und synthetischen Darst. von NH<sub>3</sub> nach HABER. (Seifenfabrikant 34. 4—6. 7/6. [Sept. 1913.] München.) PFLÜCKE.

Hans Hof, *Kaliindustrie*. Fortschritte auf diesem Gebiete im Laufe des Jahres 1913 (vgl. auch C. 1913. I. 1731). (Chem.-Ztg. 38. 1045—47. 1/9.) PFLÜCKE.

**S. Zinberg, Zur Frage über die Ursache der Oxydation von Schriftmetallen.**

Durch Verss. ist festgestellt worden, daß Flußwasser auf *Schriftmetall* gar nicht einwirkt, chemisch reines W. dagegen schon nach kurzer Zeit zerstörend wirkt. Die Ursache ist in dem Bleigehalt des Schriftmetalls zu suchen. Blei oxydiert sich mit reinem W. und Luft zu  $Pb(OH)_2$ , das in W. etwas l. ist. Enthält aber das W.  $CO_2$  und Mineralsalze, so bleibt das Blei unl. Die Unlöslichkeit beruht aber nicht nur darauf, daß sich eine unl. Schicht von Bleicarbonat und Bleisulfat bildet, denn Blei bleibt, wie Verss. beweisen, auch unl. in Wässern, welche nur solche Salze enthalten, die unl. Verbb. mit Pb bilden. Die Zerstörung der Lettern rührt hauptsächlich von der durch Luftfeuchtigkeit hervorgerufenen Oxydation her. Der sich dabei bildende dunkelgraue Anflug besteht hauptsächlich aus Bleihydroxyd und in demselben eingeschlossenen Antimonpartikelchen. Das von MEYER u. SCHUSTER (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 121; C. 1914. I. 1311) gefundene basische Bleicarbonat ist zweifellos sekundären Ursprungs. Die Haltbarkeit des Schriftmetalls ist um so größer, je geringer der Bleigehalt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 436—37. 14/7. [23/4.] St. Petersburg.)  
JUNG.

**O. Fürnrohr, Über manganhaltiges Brauwasser.** Das Mn des Brauwassers wirkt während des Maischens auf die Enzyme ein; die Wrkg. äußert sich auch darin, daß Eiweiß in entsprechend vermehrter Menge zur Lsg. kommt. Es ist deshalb erforderlich, das Mn aus dem Brauwasser möglichst quantitativ zu entfernen. Es wird über mehrere Entmanganungsverss. berichtet. Als das geeignetste Verf. erwies sich dasjenige, bei welchem gesättigtes Kalkwasser unter bestimmten Bedingungen zugesetzt wurde. Nach Filtration wird das W. der Kontaktwrkg. mit dem mit Braunstein präparierten Kiesfilter ausgesetzt, wobei das Mn restlos ausgeschieden wird (unter gleichzeitiger Einw. von O oder Ozon). Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 369—72. 18/7. 381—84. 25/7.)  
SCHÖNFELD.

**F. Schönfeld, Eisenbier.** Der Vf. bespricht die Vorgänge beim Zusatz von Eisensalzen zum Biere, insbesondere die Umsetzungen mit den Phosphaten des Bieres. (Wechschr. f. Brauerei 31. 321—22. 8/8.)  
SCHÖNFELD.

**F. Schönfeld und B. Kloß, Der Säuregehalt in Würzen.** (Vgl. S. 500.) Aus der Unters. einer Anzahl heller und dunkler Würzen folgt, daß die hellen Würzen einen geringeren Gehalt an sauer reagierenden Stoffen aufweisen, als die dunklen. Es ergibt sich ferner aus den tabellarisch zusammengestellten Zahlen, daß der Säuregehalt bei den verschiedenen Würzen in erheblichen Grenzen schwanken kann. (Wechschr. f. Brauerei 31. 329—30. 15/8.)  
SCHÖNFELD.

**H. Schönfeld, Über die Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden mit Nickelborat als Katalysator.** Es wird über ein neues, in der Speisefettfabrik C. u. G. MÜLLER, Neukölln ausgearbeitetes, Härungsverfahren berichtet, bei welchem *Nickelmetaborat* als H-Überträger verwendet wird. Zur Herst. eines aktiven Katalysators wird  $NiB_2O_4 \cdot 6H_2O$  (KAHLBAUM) während einer halben Stunde im H-Strom auf  $300^\circ$  erhitzt. Dabei verliert das Borat zum Teil sein Kristallwasser und entspricht nach dem Erhitzen annähernd der Zus.  $NiB_2O_4 \cdot H_2O$ . Zur Härung (es wurden Verss. mit Baumwollsaatöl, Rüböl, Leinöl, Waltran etc. ausgeführt) genügt 1% des Borats. Die Verss. wurden in einem einfachen Rundkolben mit Zu- und Ableitungsrohr für den H ausgeführt bei einer Temp. von  $160$ — $180^\circ$ . Aus Baumwollsaatöl wurde nach 3 Stunden ein Fett vom E.  $38^\circ$ , bei längerer Einw. ein solches vom E.  $47^\circ$  erhalten. Betriebsverss. fielen bei Anwendung

eines geringen Überdruckes von  $\frac{1}{2}$ —1 Atm. weit günstiger aus (nach 2-stdg. Einw. wurde aus Leinöl ein Fett vom E. 38° erhalten). Über die Beschaffenheit des Katalysators nach der Härtung wird folgendes mitgeteilt. Während der Härtung findet eine teilweise Umsetzung statt zwischen dem  $\text{NiB}_2\text{O}_4$  und der freien Fettsäure des zu härtenden Öles, unter B. von fettsaurem Ni und Borsäure. Bei sorgfältigem Trocknen des H gelingt es jedoch, die B. des fettsauren Ni auf ein Minimum zu beschränken. Als katalytisch wirkende Substanz kann nur  $\text{NiB}_2\text{O}_3$  angesehen werden, und nicht etwa die unbedeutenden Mengen des fettsauren Ni, denn 1. ist letzteres bei 160—180° unwirksam, 2. ist dessen Menge viel zu gering, um eine chemische Wrkg. auszuüben, 3. müßte, falls dem fettsauren Ni die H-übertragende Wrkg. zukäme, die Aktivität des Katalysators von Härtung zu Härtung zunehmen und nicht, wie es tatsächlich der Fall ist, abnehmen. Die Vorzüge der Verwendung von Nickelborat als Katalysator werden folgendermaßen zusammengefaßt: Niedrige Härtungstemp.; keine Verwendung eines Überdruckes; einfache Apparatur; Unempfindlichkeit des Borats gegen Katalysatorgifte; leichte Entfernbarkeit des Katalysators aus dem Öle (durch Filtration); geringer Ni-Gehalt der gehärteten Öle; das  $\text{NiB}_2\text{O}_3$  kann, ohne irgendwelche Vorbehandlung, mehrmals zur Härtung verwendet werden.

Zum Nachweis von Nickel in Fetten empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweise: 5 bis 10 g Fett werden im Porzellantiegel vorsichtig verascht; die Asche wird mit 1 ccm konz. HCl abgeraucht, mit 2—3 ccm W. aufgenommen, filtriert u. das Filtrat in einem Porzellanschälchen verdampft. Nach Anfeuchten mit einigen Tropfen W. wird die ammoniakalisch-alkoh. Dimethylglyoximlsg. in üblicher Weise zugesetzt. Man erhält so weit sicherere Resultate, als beim Schütteln des Fettes mit HCl u. Ausführung der Rk. in der eingedampften HCl-Lsg. (Seifensieder-Ztg. 41. 945—47. 12/8. Berlin-Neukölln.)

SCHÖNFELD.

L. Lehmann, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1913*. Fortschrittsbericht. (Chem. Ind. 37. 420—28. 15/7. 470—77. August.)

SCHÖNFELD.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Über den Einfluß eines Zusatzes von Hedychium zu chemischen und mechanischen Holzbreien auf die physikalischen Eigenschaften des hieraus fabrizierten Papiers*. Die Ergebnisse von Unterss. hierüber sind in Tabellen zusammengestellt. Es wurden Färbeverss. angestellt u. Unterss. über die Festigkeit und die leimenden Eigenschaften solchen Papiers ausgeführt. (Chem. News 109. 280—81. 12/6.)

JUNG.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Druck und Dichte von Rohmaterialien der Papierindustrie*. Verss. haben gezeigt, daß bei mäßigen Drucken und Dichten ein größeres Trockengewicht pro Kubikfuß erreicht wird, wenn die Rohmaterialien der Papierfabrikation feucht aufeinander gepackt werden, aber daß bei hydraulischem Druck für hohe Dichten, d. h. in der Nähe des toten Gewichtes, die größere trockne Dichtigkeit durch lufttrocknes Packen erlangt wird. (Chem. News 109. 302—4. 26/6.)

JUNG.

W. Bertelsmann, *Die festen Brennstoffe in den Jahren 1912 und 1913*. Zusammenfassung der neu erschienenen Arbeiten über die Verwendung von Holz, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und die daran anschließenden Industrien. (Chem.-Ztg. 38. 797—98. 23/6. 853—55. 4/7. 979—81. 4/8. u. 1002—3. 8/8. Weidmannslust bei Berlin.)

JUNG.

C. R. Downs und A. L. Dean, *Untersuchungen über die Zusammensetzung von Wassergasteer*. Bei der systematischen fraktionierten Dest. von Wassergasteer unter Anwendung eines im Original näher beschriebenen Dephlegmators konnten die Vff. folgende wohlcharakterisierte Verbb. nachweisen: Benzol, Toluol, Xylole, Mesitylen, Naphthalin und Anthracen, während basische Verbb. u. Phenole nicht nachweisbar waren. Wassergasteer kann also als Ausgangsmaterial für die verschiedensten Sorten von Benzol und Solventnaphtha dienen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 366—70. Mai. [17/2.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Chem. Lab. der YALE Univ.) GRIMME.

## Patente.

Kl. 6a. Nr. 277943 vom 7/9. 1913. [19/9. 1914].

(Die Priorität der österreich. Anm. vom 6/9. 1912 ist beansprucht.)

Richard Reik, Wien, *Verfahren zur Gewinnung der Hefe aus gärender Maische bei der Preßhefefabrikation*. Der Hefeschaum wird aus dem Gärhottich abgesaugt.

Kl. 8m. Nr. 278103 vom 16/12. 1911. [16/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275570; C. 1914. II. 274.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zum Färben mit wasserunlöslichen Farbstoffen*. Die tierische Faser (Wolle oder Seide) vermag suspendierte Küpenfarbstoffe auch aus ganz langen Flotten quantitativ aufzuziehen, wenn man die Rk. durch Erwärmen unterstützt. Neue Effekte erzielt man dadurch, daß Küpenfarbstoffe, gemengt mit Säure- oder Beizenfarbstoffen, in einem Bade ausgefärbt werden. Das Färbegut wird nachträglich einer Verküpfung unterworfen.

Kl. 12m. Nr. 278106 vom 27/2. 1913. [18/9. 1914].

Karl Hepke, Dorndorf, Rhön, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Magnesia und Salzsäure*. Ein unschmelzbares Gemenge von Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid mit Magnesia wird durch einen unmittelbar befeuerten, mit geeigneter Auskleidung versehenen Drehrohrofen beschickt.

Kl. 12m. Nr. 278121 vom 12/9. 1913. [17/9. 1914].

Jul. Lorenzen, Berlin-Tegel, *Verfahren zur Gewinnung von Thorium X*. Es wurde gefunden, daß sich eine Trennung des Thorium X von dem Thorium ausführen läßt, indem man eine thorium-X-haltige kolloidale Thoriumoxydls. der Dialyse unterwirft. Hierbei diffundiert das Thorium X, während das kolloidale Thoriumoxyd zurückbleibt. Man erhält eine sehr reine und hochprozentige Lsg. von Thorium X. Zieht man diese Lsg. aus dem Dialysator ab u. ersetzt sie durch destilliertes W., so kann man, da sich Thorium X aus dem in dem gewöhnlichen Thoriumoxyd enthaltenen Radiothorium ständig wieder neu bildet, dem Dialysator in regelmäßigen Zeitabschnitten gleichartige Lsgg. von Thorium X entziehen. Die kolloidale Thoriumls. kann man dadurch herstellen, daß man Thoriumhydroxyd aus einer konz. Thoriumnitratls., die neben Thorium auch Radiothorium und Thorium X enthält, mit Ammoniak ausfällt, den Nd. auswäscht und mit wenig W. nach Zusatz von sehr wenig Thoriumnitrat digeriert.

Kl. 12o. Nr. 277733 vom 31/1. 1913. [15/9. 1914].

Karl Hofmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung der Oxydations-*

produkte organischer Verbindungen. Durch Einw. von Nitraten oder Chloraten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitrate oder Chlorate oder Gemische beider in Ggw. von Magnesiumsalzen bei erhöhter Temp. einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Anthrachinon* aus *Anthracen*, Natriumnitrat und Bittersalz bei 210°, von *Oxalat* aus Sägespänen, Natriumchlorat (oder Natriumnitrat), wasserhaltigem Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd bei 380° und von *Anilinschwarz*.

Kl. 12o. Nr. 278090 vom 15/11. 1912. [15/9. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *Pipitzahoinensäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselbe aus der *Pipitzahoacwurzel* mit k. organischen Lösungsmitteln auszieht und die gewonnenen Extrakte bei niederen Temp. aufarbeitet. Man gewinnt so in guter Ausbeute die *Pipitzahoinensäure*, gelbe Spieße (aus Bzl.), F. 104—106°, frei von dem unwirksamen, farblosen Nebenprod. vom F. 136°.

Kl. 12o. Nr. 278104 vom 7/6. 1911. [14/9. 1914].

Arthur Heinemann, London, Verfahren zur Herstellung von *Isopren* durch Depolymerisation von *Terpentinöl*. Die *Terpentinöldämpfe* werden in der Hitze (450 bis 480°) über fein verteiltes Kupfer oder Silber geleitet. Man kann auch Depolymerisationsgefäße aus Kupfer oder Silber anwenden.

Kl. 12o. Nr. 278249 vom 11/10. 1912. [18/9. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung der *Halogenwasserstoff-Additionsprodukte des Acetylen*s. Es wurde gefunden, daß man die *Halogenwasserstoffsäureadditionsprodd.* des *Acetylen*s erhalten kann, wenn man ein Gemisch von *Acetylen* und *Halogenwasserstoffgas* über katalytisch wirkende Substanzen leitet. Von vorzüglicher Wrkg. sind *Quecksilberverb.*, jedoch gibt es noch andere Körper, z. B. Metalle, saure oder basische Oxyde, Salze und dergl., die mehr oder weniger katalytisch wirken. Die Temp., auf der der Katalysator zu halten ist, hängt von der Natur desselben ab. Meist werden 150—220° das Optimum bezeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Vinylchlorid* bei 180° unter Anwendung von *Quecksilberchlorid*, von *Vinylbromid* oder *Äthylidenbromid* (je nach dem Mischungsverhältnis von *Acetylen* u. *Bromwasserstoff*) bei 200° unter Anwendung von *Quecksilberbromid* als Katalysator.

Kl. 12p. Nr. 278107 vom 27/5. 1913. [18/9. 1914].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, Verfahren zur Darstellung von *Dihydromorphin* aus dem durch Einw. von *Wasserstoff* in Ggw. eines Katalysators auf saure, neutrale, wss. oder wss.-alkoh. *Opiumauszüge* erhältlichen Rohprod., dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einer Säure versetzte, eingedampfte Lsg. mit absolutem A. behandelt, wobei das entsprechende *Dihydromorphinsalz* ungelöst zurückbleibt. Das *Dihydromorphin* gibt mit *FROEDES* Reagens eine violette Färbung, die beim Stehen verschwindet. *Chlorhydrat*, wl. in A. — *Jodhydrat*, färbt sich bei 270° brauner und schm. bei 275°, ll. in W., wl. in A. — *Pikrat*, hellgelbe Prismen, F. 139°, wl. in h. W., wl. in k. A., zl. in h. A., wl. in Methylalkohol, fast unl. in Bzl., A.

Kl. 12p. Nr. 278111 vom 29/4. 1913. [18/9. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *Alkyläthern* und *Acidylderivaten des Dihydromorphins*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Dihydromorphin* nach den üblichen Methoden mit alkylierenden oder acidylierenden

Mitteln behandelt. *Dihydrocodein*, aus Dihydromorphin, KOH in A. u. Dimethylsulfat bei 70°, Krystalle aus Ä., F. 65°. — *Diacetyldihydromorphin*, aus Dihydromorphin beim Erwärmen mit Acetanhydrid, Nadeln aus Ä., F. 165–167°, wl. in W. — *Chlorhydrat*, ll. in W. — *Äthyldihydromorphin*, aus Dihydromorphin und KOH in A. beim Erhitzen mit Bromäthyl auf 100° im geschlossenen Gefäß, Öl, ll. in Ä., A., wl. in W. — *Saures citronensaures Salz*, Krystalle aus A., F. 158–159°.

**Kl. 12r. Nr. 278192** vom 21/8. 1913. [18/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264811; C. 1913. II. 1442.)

Meilich Melamid und Louis Grötzinger, Freiburg i. Br., *Verfahren zur Gewinnung von niedrigsiedenden Produkten der Teerdestillation unter Erhitzen mit Phosphorsäure*. Es werden Teer und Teeröle oder Teerderivate mit fein verteilter Phosphorsäure zweckmäßig unter starkem Rühren und dergl. in der Wärme behandelt.

**Kl. 16. Nr. 277705** vom 18/6. 1913. [17/9. 1914].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen und Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemitteln*, durch wechselseitiges Aufschließen kalihaltiger Gesteine mit Phosphaten und Kalk, dadurch gekennzeichnet, daß das Brenngut auf 1 Teil des Silicatgesteins mindestens  $\frac{2}{3}$  Teile, zweckmäßig etwa 1 Teil von nicht an Phosphorsäure gebundenem Kalk enthält.

**Kl. 21h. Nr. 277737** vom 4/2. 1913. [16/9. 1914].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 4/2. 1912 ist anerkannt.)

Helpfenstein-Elektro-Ofen-Gesellschaft m. b. H., Wien, *Geschlossener elektrischer Ofen mit durch den aufgesetzten Beschickungsbehälter hindurchgehenden Elektroden und mit Gasableitung an der Ofendecke*. Es hat sich vorteilhaft erwiesen, zur Gewinnung reiner und abgekühlter Ofengase diese seitlich aus dem die Elektrode umgebenden Beschickungsbehälter, unter Beibehaltung der Mischung als Dichtungsmittel der Elektrodeneinführung, abzusaugen. Zu diesem Zwecke sind an den äußeren Seitenwänden Rohrstützen in den Beschickungsbehälter eingelassen, die, um die Elektrode herum verteilt, ein gleichmäßiges Absaugen der aufsteigenden Gase gestatten.

**Kl. 21h. Nr. 277871** vom 18/3. 1913. [11/9. 1914].

Westinghouse Electric Company Limited, London, *Elektrische Heizvorrichtung für Flüssigkeiten*, welche z. B. an eine gewöhnliche Wasserleitung angeschlossen werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß an der Eintrittsstelle für die Fl. ein Ventil oder dergl. angeordnet ist, welches sich erst dann öffnet und den Durchfluß der Flüssigkeit gestattet, wenn es unter dem Einfluß der Heizvorrichtung eine bestimmte Temp. angenommen hat.

**Kl. 22a. Nr. 278079** vom 18/4. 1913. [14/9. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von in Ölen, Fetten, Estern und ähnlichen Mitteln löslichen schwarzen sekundären Disazofarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminoazokörper, in denen 1 Mol. Anilin, Toluidin oder dergl. mit einem weiteren Molekül dieser Amine oder mit  $\alpha$ -Naphthylamin verbunden ist, mit 1,8-Naphthylendiamin oder dessen in einer oder beiden Aminogruppen alkylsubstituierten Derivaten kuppelt.

**Kl. 22b. Nr. 277993** vom 13/2. 1910. [8/9. 1914].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe.** Es wurde gefunden, daß nachchromierbare Triphenylmethanfarbstoffe entstehen, wenn man die Kondensationsprodd. von p-Aminobenzaldehyden mit o-Oxycarbonsäuren zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiert. *p-Aminomethylbenzaldehyd* liefert beim Erwärmen mit o-Kresotinsäuren in  $H_2SO_4$  u. darauffolgende Oxydation mit Natriumnitrit in  $H_2SO_4$  einen Farbstoff, der Wolle rot färbt, durch Nachchromieren wird der Farbton nach Blau verschoben. Durch Methylieren, Benzylieren usw. der Farbstoffe werden neue Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften erhalten.

**Kl. 22g. Nr. 277643** vom 6/6. 1913. [15/9. 1914].

**Friedrich Binder, Wien, Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse für Deckmaterialien, wie Dachpappe, Jute, Gewebe usw.** Es wird Stearinpech, Montanwachs und ein geeignetes Färbmittel durch  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. unter Durchblasen von Luft auf Schmelztemperatur gehalten und dabei innig verrührt.

**Kl. 22g. Nr. 278143** vom 14/1. 1914. [18/9. 1914.]

(Die Priorität der dänischen Anmeldung vom 14/1. 1913 ist beansprucht.)

**Lauritz Petersen-Hviid, Kastrop b. Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von trocknen, leicht mahlbaren und lösbaren Käsestoffbindemitteln.** Der frisch gefällten Käsemasse wird vor dem Trocknen ein in W. unl. indifferentes, am besten poröser Stoff zugesetzt.

**Kl. 22h. Nr. 277973** vom 31/8. 1913. [17/9. 1914].

**Frank Victor Raymond, Mount Eden, Neu-Seeland, Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Kauri und anderen Gummiarten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gummistücke der Einw. von Sandstrahlgebläsen aussetzt.**

**Kl. 22i. Nr. 278110** vom 22/5. 1912. [17/9. 1914].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 22/5. 1911 ist anerkannt.)

**Moriz Fischel, Wien, Verfahren zur Behandlung von ungegerbtem Leimleder (Hautmaterial) für die Leimgewinnung.** Das Leimleder wird in frischem (nassem) oder auch bereits getrocknetem, jedoch stets ungegerbtem Zustande vor der Äscherung mit Kalkmilch (Kalkbrühe) mit einer wasserlösliche Salze bildenden, entsprechend verd. S., vorzugsweise Salzsäure oder auch verd. Schwefelsäure behandelt, um die sonst unausbleibliche Verhärtung zu verhindern.

**Kl. 23e. Nr. 278280** vom 29/4. 1911. [19/9. 1914].

**Richard Wolfenstein, Berlin, Verfahren zur Herstellung peroxydhaltiger Seifen.** Zu dem Gemisch von freien festen Fettsäuren u. peroxydhaltigen Salzen, wie Natriumperborat, wird ein fettsaures Salz unterhalb des F. der Fettsäuren hinzugefügt.

**Kl. 26a. Nr. 278145** vom 21/12. 1913. [14/9. 1914].

**Wilhelm Röder und Albert Peust, Senftenberg, Verfahren zur gemeinschaftlichen Verkokung und Vergasung von Braunkohle mit Steinkohle.** Die Braunkohle wird fein aufbereitet und der 10—20-fachen Menge Steinkohle von beliebiger Korngröße zugesetzt.

**Kl. 40a. Nr. 277817** vom 15/7. 1913. [7/9. 1914].

**Charles Jason Greenstreet, Webster Groves, Missouri, V. St. A., Verfahren der Ausscheidung von Baryterde aus barythaltigen Erzen.** Es wird die mit einem

die Baryterde aufnehmenden, wasserlöslichen Salz vermischte Erzmasse bis zum F. des Salzes ohne chemische Einw. auf die metallhaltigen Bestandteile des Erzes erhitzt, wodurch die Baryterde in Form äußerst feiner Teilchen von dem geschmolzenen Salz aufgenommen wird und durch Auslaugen der abgestochenen Salzmasse in W. als Rückstand gewonnen wird.

**Kl. 40 a. Nr. 277895** vom 1/12. 1911. [7/9. 1914].

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum Rösten von Sulfiderzen*, dadurch gekennzeichnet, daß das Erz, sofern es nicht pulverförmig ist, pulverisiert und ohne Beimengung eines Bindemittels zu Briketts geformt wird, und daß die Briketts sodann durch einen geschlossenen Tunnelofen geführt werden, während die zum Rösten erforderliche Luft auf geeigneten Stellen in den Ofen eingeleitet wird, gegebenenfalls unter äußerem Erhitzen des Ofens.

**Kl. 40 a. Nr. 278061** vom 30/8. 1912. [10/9. 1914].

Klaus Witte, Griesheim a. Main, *Verfahren zur Vorbehandlung von fein zerteiltem Zinkoxyd durch Erhitzung des mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit angerührten Oxyds*, gekennzeichnet durch eine mäßige Erhitzung des feuchten Oxyds unter knetender Bewegung, so daß es unter Trocknung zu kleinen kugeligen Teilchen von Hirsekorn- bis Erbsengröße verdichtet wird.

**Kl. 40 a. Nr. 278154** vom 16/11. 1912. [18/9. 1914].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Stoffen durch Herausbrennen von Brennstoffen aus denselben im niedersteigenden Gasstrom*, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Periode unter Einhaltung einer verhältnismäßig niedrigen, eine stärkere Entzinkung nicht herbeiführenden Temp. auf der gasdurchlässigen Unterlage entzündete Beschickung nach Maßgabe des nach- oder vorrückenden Feuers mit Unterbrechungen oder stetig mit frischer Beschickung bis zur Erreichung der beabsichtigten Schichthöhe bedeckt wird, und daß darauf in einer zweiten Periode bei erheblich höherer Temp. die Entzinkung von oben nach unten fortschreitend ausgeführt wird, wobei während beider Perioden Gase die Beschickung in der Richtung von oben nach unten durchströmen.

**Kl. 40 c. Nr. 278038** vom 14/10. 1913. [15/9. 1914].

H. K. Borchgrevink, Grua, und R. Molstad, Kristiania, *Anode für die Elektrolyse von Sulfatlösungen*, bestehend aus den zusammengeschmolzenen Oxyden von Blei und Eisen. Diese Anoden eignen sich besonders für die Gewinnung von Zink, Kupfer und anderen Metallen aus ihren Sulfatlösungen.

**Kl. 80 b. Nr. 277724** vom 5/9. 1913. [15/9. 1914].

Isidor Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors unter Hervorrufung farbiger Reaktionen in der Masse durch gegenseitige Einwirkung von Salzlösungen und dergleichen*. Es werden Kunststeinmassen nebeneinander gegossen, die mit verschiedenen, farbig miteinander reagierenden Metallsalzlsgg. getränkt sind; durch die an den Grenzonen auftretenden Farbbrk. entstehen Aderungen.

**Kl. 89 c. Nr. 278067** vom 22/2. 1913. [19/9. 1914].

Maschinen- und Werkzeugfabrik Akt.-Ges. vorm. Ang. Paschen, Cöthen i. Anh., *Auslaugverfahren zur Gewinnung von Zuckersäften aus zuckerhaltigen Pflanzenschnitten* in mit Gefälle versehenen Kammerapparaten, in denen die Schnitzel mit dem Saft durchrührt und über die Trennwände hinweg von einer Kammer zur anderen befördert werden. Die vorgewärmten Schnitte werden mit

der Auslaugungsflüssigkeit durchgängig im Gegenstrom so behandelt, daß an den Trennwänden Schnitte und Saft in getrenntem Überfall sich bewegen.

### Bibliographie.

- Aungst, R. H. H., Technical Chemical Analysis. London 1914. 4. Mark 4,80.
- Berall, W., Chemisches Praktikum für Mediziner und Pharmazeuten, sowie zum Privatstudium. Wien 1914. gr. 8. 62 SS. Mark 2,50.
- Berge, A., Keramisches Praktikum. Anleitung zu keramischen Laboratoriumsarbeiten auf chemischer Grundlage für Studierende u. Techniker. Halle 1914. gr. 8. X u. 90 SS. mit 10 Figuren. Mark 4,20.
- Bucherer, H. T., Lehrbuch der Farbenchemie, einschließlich der Gewinnung und Verarbeitung des Teers, sowie der Methoden zur Darstellung der Vor- und Zwischenprodukte. Leipzig 1914. gr. 8. XI u. 557 SS. Mark 20.
- Enzyklopädie der Technischen Chemie. Herausgegeben von F. Ullmann. Band I. Wien 1914. Lex. 8. X u. 814 SS. mit 295 Figuren. Halbfranzband. Mark 32.
- Häussermann, C., Die Nitrocellulosen. Ihre Bildungsweise, Eigenschaften u. Zusammensetzung. Braunschweig 1914. gr. 8. 34 SS. Mark 1,60.
- Hilditch, T. P., Third year Course of Organic Chemistry: Heterocyclic Compounds, Carbohydrates and Terpenes. London 1914. 8. 424 SS. cloth. Mark 6,20.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1913, bearbeitet von P. F. Schmidt u. B. Rassow. Jahrgang 59. Abteilung I: Anorganischer Teil. Leipzig 1914. gr. 8. XXVIII u. 759 SS. mit 264 Figuren. Mark 17.
- Mahin, E. G., Quantitative Analysis. New York 1914. 8. IX u. 511 pg. with figures. cloth. Mark 15.
- Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie. 8., umgearbeitete Auflage. Hannover 1914. gr. 8. VIII u. 732 SS. mit 10 Tafeln u. 298 Figuren. Mark 15.
- Poincaré, H., Wissenschaft und Hypothese. Deutsche Ausgabe von F. und L. Lindemann. 3. Auflage. Leipzig 1914. 8. Leinenband. Mark 4,80.
- Ramsay, W., Moderne Chemie. Übersetzt von M. Huth. 2. Auflage. Teil II: Systematische Chemie. Halle 1914. 8. VII u. 239 SS. Mark 3,80.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile. 1908—1914. 158 u. 246 SS. mit 9 Figuren. Mark 3,80.
- Rinne, F., Gesteinskunde. 4. Auflage. Hannover 1914. gr. 8. VII u. 330 SS. mit 1 Tafel u. 451 Figuren. Mark 13.
- Sheppard, J. E., Photochemistry. New York 1913. 8. IX and 461 pg. with figures. cloth. Mark 17,50.
- Smith, E. F., The Theory of Chemistry. Philadelphia 1913. 8. XXXV and 188 pg. cloth. Mark 5.
- Stansfield, A., The Electric Furnace; its Construction, Operation and Uses. 3. edition. New York 1914. 8. 400 pg. with figures. cloth. Mark 20.
- Thomälen, A., Kurzes Lehrbuch des Elektrotechnik. 6. Auflage. Berlin 1914. 8. mit 427 Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Valenta, E., Die bunten Druckfarben. Halle 1914. gr. 8. XII u. 309 SS. mit 48 Figuren. Mark 11.