

# Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 23.

8. Dezember.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

H. C. S. Sneathlage, *Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. II.* (Vgl. S. 302.) Die Elektrolytlsgg. in W. bilden wie die alkoholischen zwei große Gruppen. Die eine umfaßt die Lsgg. der starken Elektrolyte, wie KCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, die andere die meisten organischen SS., wahrscheinlich auch die Basen, vielleicht auch NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ähnliche Substanzen. Die Charakterisierung dieser beiden Gruppen erfolgt ähnlich wie früher bei den alkoh. Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 139–88. 27/8. [10/3.] Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Fritz Weigert und Hans Böhm, *Photochemische Reaktionen in Gemischen von Ozon und Wasserstoff.* (Vgl. F. WEIGERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 815; C. 1913. I. 1488.) Der katalytische Einfluß ultravioletter Strahlen auf die gleichzeitig stattfindende Ozonzers. u. Wasserbildung in Gemischen von Ozon und H<sub>2</sub> wurde einer quantitativen Unters. unterzogen. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die erlaubt, Gemische von H<sub>2</sub> und ozonisiertem O<sub>3</sub> in variablen Verhältnissen den ultravioletten Strahlen einer Hg-Quarzlampe auszusetzen. Die Strahlung hatte eine so lange Gasschicht zu passieren, daß auch bei geringen Ozonkonzentrationen alles wirksame Licht absorbiert wurde. Durch Messung der Volumveränderung des bestrahlten Gasgemisches und durch chemische Analyse desselben vor und nach der Bestrahlung konnte der jeweilige Anteil der Wasserbildung und der Ozonzers. an dem photochemischen Gesamtvorgang ermittelt werden. Es konnte festgestellt werden, daß im Dunkeln innerhalb einer Stunde keine merkliche Rk. zwischen H<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> stattfindet. Bei Bestrahlung laufen die beiden Vorgänge:  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$  und  $\text{H}_2 + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  gleichzeitig ab. Die B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnte nicht beobachtet werden. Der photochemische Ozonzerfall ist bei Abwesenheit von H<sub>2</sub> ein relativ langsamer Vorgang. Er wird bereits durch geringe H<sub>2</sub>-Zusätze stark beschleunigt, verläuft dann aber innerhalb eines großen Ozonintervalls proportional der O<sub>3</sub>-Konzentration und von 8% H<sub>2</sub> an unabhängig von der H<sub>2</sub>-Konzentration. Die photochemische Wasserbildung verläuft bei geringerer O<sub>3</sub>-Konzentration proportional dieser, nähert sich aber bei höherer O<sub>3</sub>-Konzentration einem Grenzwert, der um so höher liegt, je größer der H<sub>2</sub>-Partialdruck ist. Bei konstanter O<sub>3</sub>-Konzentration ist die Wasserbildung annähernd proportional der H<sub>2</sub>-Konzentration. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 189–222. 27/8. [20/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.; Leipzig. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Fritz Weigert, *Über die Störungen photochemischer Gasreaktionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch die in der M. des Gasvolumens fortschreitende optische Absorption des photochemisch wirksamen Lichtes verlaufen photochemische Gasrkk. im allgemeinen inhomogen, worunter ihre Reproduzierbarkeit leidet. Auch bei den Ergebnissen der vorigen Unters. werden die einfachen photochemischen Gesetzmäßigkeiten durch sekundäre Effekte verschleiert. Bei der gleichzeitigen Ozonzers. und

Wasserbildung ist besonders auffällig die starke Beschleunigung der ersten Rk. durch geringen  $H_2$ -Zusatz und die Konstanz derselben, wenn die  $H_2$ -Menge weiter stark zunimmt. Die Ozonzers. ist bei Anwesenheit von  $H_2$  gar kein photochemischer Vorgang mehr, sondern ein thermischer. Die Vorstellung gleichzeitig stattfindender photochemischer und thermischer Rk. führt zu einigen Konsequenzen, die sich experimentell prüfen lassen. Die hier vorgenommene Zerlegung des Mechanismus mehrerer gleichzeitig verlaufender Rkk. läßt auch einige Schlüsse auf den Verlauf sensibilisierter photochemischer Gasrkk. zu, so der  $O_3$ -Zers. bei Ggw. von  $Cl_2$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 223—35. 27/8. [20/4.] Leipzig. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

F. Gehrts, *Über das Reflexionsvermögen einiger Lösungen im ultraroten Spektrum*. Das Reflexionsvermögen des W. wurde in den Gebieten von 1,0—11,5  $\mu$  nochmals einer genauen Unters. unterzogen. Die Resultate decken sich im wesentlichen mit denen früherer Beobachter. Es wurde ferner das Reflexionsvermögen der wss. Lsgg. folgender anorganischer Salze bestimmt: *Ammoniumnitrat, Silbernitrat, Kaliumcarbonat, Cadmiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumchromat*. Es ergaben sich für die Lage der Reflexionsmaxima der festen Substanzen und der Substanzen in Lsg. folgende Differenzen (in  $\mu$ ):

	Maximum, fest	Maximum, gelöst	Differenz
$AgNO_3$ . . . . .	7,45	7,65	0,2
$CdSO_4$ . . . . .	9,1	9,25	0,15
$K_2CrO_4$ . . . . .	11,05	11,4	0,35

Die Messungen an  $(NH_4)NO_3$  u.  $(NH_4)_2SO_4$  ergaben, daß das Reflexionsvermögen einer Lsg. sich nicht durch eine lineare Funktion darstellen läßt, sondern mit wachsender Konzentration stärker ansteigt. Bei steigender Konzentration verschiebt sich das Reflexionsmaximum nach der Seite der kürzeren Wellen. Es wurde gezeigt, daß beide Erscheinungen in Einklang mit der DRUDESchen Dispersionstheorie stehen. Die Verschiebung des Reflexionsmaximums wird durch das Anwachsen des Extinktionskoeffizienten bei steigender Konzentration hervorgebracht.

An den wss. Lsgg. einiger bisher nicht untersuchten organischen Salze wurden die folgenden Reflexionsmaxima gefunden:

Kaliumrhodanid . . . . .	4,95	—	Natriumformiat . . . . .	6,3	7,6
Ammoniumrhodanid . . . . .	4,95	—	Kaliumacetat . . . . .	4,45	7,15
Kaliumformiat . . . . .	6,30	7,5	Natriumacetat . . . . .	6,5	7,15
Ammoniumformiat . . . . .	6,35	6,90			

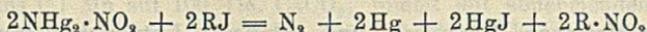
Auch bei den organischen Salzen besitzen die Salze derselben S. im wesentlichen dieselben Reflexionsmaxima; für anorganische Salze ist das bereits bekannt. Die dem Säureradikal organischer Salze entsprechenden Eigenschwingungen scheinen auch bei den entsprechenden Estern aufzutreten (Senföle, Äthylformiat). (Ann. der Physik [4] 47. 1059—88. 14/9. [24/7.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Beckmann und O. Liesche, *Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken (Nachtrag)*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 111; C. 1915. I. 1297.) Es wird der Fehler diskutiert, der infolge Druckzunahme dadurch entsteht, daß durch Hinzufügen von Substanz die sd. Flüssigkeitssäule erhöht wird. Der Fehler nimmt zwar bei niedrigem Drucke erhebliche theoretische Werte an, die jedoch bei Kontrollverss. mit reinem Lösungsmittel nie zum vollen Betrag in Erscheinung traten. Eine Erörterung über die Genauigkeit der Druckeinstellung führt für das günstige Intervall von 700 mm bis 200 mm zu einer Konstanz bis

mindestens auf  $\pm 0,01$  mm für kürzere,  $\pm 0,1$  mm für längere Betriebszeit. Bei Druck-Temperaturdifferenzbest. traten vereinzelt Unregelmäßigkeiten infolge Störung der konstanten Siedeverhältnisse auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 129—38. 27/8. [1/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BYK.

## Anorganische Chemie.

**Prafulla Chandra Rây**, *Die Reaktion zwischen Dimercuriammoniumnitrit und Alkyljodid* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 324; C. 1910. I. 1490). Wenn das Dimercuriammoniumnitrit ein  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$  ist, in dem die 4 H durch 2 Hg'' ersetzt sind, so war zu erwarten, daß es sich mit Alkyljodid nach der Gleichung:



umsetzt. Die beim Erhitzen des Salzes mit *Methyl-, Äthyl- und Isopropyljodid* erhaltenen Mengen N und Alkylnitrit, neben dem etwas Nitroverb. entsteht, entsprechen der angeführten Gleichung. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1251—54. Sept. [22/2.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

**L. Holborn und H. Schultze**, *Über die Druckwage und die Isothermen von Luft, Argon und Helium zwischen 0 und 200°*. Auf dem Gebiet der Isothermenmessung bilden noch immer die alten Verss. von AMAGAT für ein großes Temperaturintervall die Grundlage für die mannigfachen Betrachtungen theoretischer Natur, die man aus den Versuchsdaten für die Zustandsgleichung der Gase abzuleiten versucht hat. In diesem Material fehlen aber nicht allein die später entdeckten einatomigen Gase, sondern auch die zweiatomigen bedürfen einer Neubest. Von den einatomigen Gasen wurden zunächst A und He bei Temp. zwischen 0 und 200° in Angriff genommen. Außerdem wurden mit Luft Verss. angestellt, bei denen der App. ausprobiert wurde. Zugleich sollten die Werte für die Isothermen der Luft als Normalzahlen dienen, auf die sich ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter stützen läßt. Gemessen wurde in der Weise, daß man bei höherem Druck ein Gefäß von bekanntem Volumen bei der Temp. der zu messenden Isotherme mit dem Gase füllte, das darauf, auf Atmosphärendruck entspannt, einen auf Zimmertemp. befindlichen Behälter von bestimmtem Volumen einnahm. Hierbei kommen mit steigendem Druck größere Gasmengen zur Verwendung, so daß die Empfindlichkeit der Messung konstant bleibt. Es wurden Isothermen bei 0, 50, 100, 150 und 200° bestimmt. Für das Hochdruckvolumen wurde ein Glasgefäß gewählt, das zwar wegen seiner geringen Festigkeit die Anwendung des ÖRSTEDSchen Piezometers verlangt, aber gegenüber einem Metallgefäß den Vorzug der vollständigen Dichtigkeit und der porenfreien Wandung besitzt. Der Hochdruck wurde mit der früher (HOLBORN und BAUMANN, Ann. der Physik [4] 31. 1575) beschriebenen Druckwage gemessen, wobei sich die Messung infolge der inzwischen gewonnenen Erfahrungen verfeinern ließ. Die zwei benutzten Druckwagen wurden mit Hilfe eines Differentialquecksilbermanometers auch für höhere Drucke geeicht. Der Niederdruck wurde mit einem Hg-Manometer gemessen. Bei der Volummessung machte der schädliche Raum Schwierigkeiten. Die Luft, die aus dem Freien der Hochdruckpumpe in langsamem Strome zugeführt wurde, ging über KOH,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das A wurde nach F. FISCHER und RINGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2017; C. 1908. II. 283) gewonnen, das He aus Monazit-sand. Bei Aufnahme der Isothermen wurde zunächst nicht viel unter 19 mm Hg gegangen und nicht über 76 cm. He ist im ganzen beobachteten Temperaturgebiet insofern dem  $\text{H}_2$  ähnlich, als es weniger kompressibel ist, als dem MARIOTTESchen

Gesetz entspricht; es unterscheidet sich aber dadurch vom  $H_2$ , daß die Neigung der  $p$ -Isothermen gegen die  $p$ -Achse mit steigender Temp. etwas abnimmt, während sie bei  $H_2$  wächst. (Ann. der Physik [4] 47. 1089—1111. 14/9. [9/7.] Charlottenburg. Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BYK.

Reginald George Parker und Thomas Martin Lowry, *Die Eigenschaften kalt bearbeiteter Metalle*. Teil II. *Meßmethoden für kleine, durch Erhitzen hervorgerufene Dichteänderungen*. Die für die Unterss. von Teil I. (S. 819) ausgearbeiteten *pyknometrischen* und *dilatometrischen Verff.* werden wegen der bei ihrer Anwendung auftretenden Schwierigkeiten eingehend beschrieben. Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1160—68. August. [19/6.] London. GUYS Hospital Dental School. Metallurg. Lab.) FRANZ.

Walther Meissner, *Thermische und elektrische Leitfähigkeit einiger Metalle zwischen 20 und 373° absolut*. Um das LORENZsche Gesetz der Konstanz von  $\lambda/\kappa T$  ( $\lambda$  = thermische,  $\kappa$  = elektrische Leitfähigkeit,  $T$  = absol. Temp.) zu prüfen und die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  zu untersuchen, ist  $\lambda$  und  $\kappa$  für zwei Cu-Sorten, sowie für Au, Pt und Pb bei einer Temp. zwischen 20 u. 373° absol. bestimmt worden. Die verwendeten Materialien, mit Ausnahme der zweiten, nur zum Vergleich untersuchten Cu-Sorte, besitzen besonders große Reinheit. Es wurden Widerstand u. Spannung zwischen zwei auf konstanter Temp. gehaltenen Punkten des Versuchsstäbchens bei zwei verschiedenen Belastungsstromstärken bestimmt, sowie der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bei der Beobachtungstemp. Es wurden Formeln abgeleitet, die auch für die Beobachtungen bei ganz tiefen Temp. brauchbar sind. Vf. gibt an, wie man die Stromleitungen zu dimensionieren hat, damit die gesamte, der niedrig temperierten Badfl. von oben her zugeführte Wärmemenge ein Minimum ist. Es werden zweckmäßige Anordnungen für die Konstanterhaltung der Temp. an den Enden des Versuchsstäbchens, für die Eliminierung der äußeren Wärmeleitung und für die Best. des Widerstandstemperaturkoeffizienten angegeben u. die Einzelheiten der Meßanordnung u. des Meßverf. beschrieben. Der Einfluß der äußeren Wärmeleitung bei starker Verdünnung des umgebenden Gases und der Einfluß der Wärmeausstrahlung wird rechnerisch dargelegt. Der Einfluß von PELTIER- u. THOMSONSchem Effekt wird kurz behandelt. Die Versuchsergebnisse werden mitgeteilt, mit den Ergebnissen früherer Beobachter verglichen und diskutiert. Weder das LORENZsche Gesetz, noch die Annahme der Konstanz von  $\lambda$  haben bei tiefen Temp. auch nur angenäherte Gültigkeit. Bei Erniedrigung der Temp. von 273 auf 20° absolut sinken  $\lambda/\kappa T$  und  $1/\lambda$  um Beträge bis zu 85%. Die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda/\kappa T$  und  $1/\lambda$  hat Ähnlichkeit mit derjenigen der Atomwärme. Die Widerstandsformel von GRÜNEISEN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 115. 186) wird unter Berücksichtigung des Widerstandstemperaturkoeffizienten geprüft. Es wird gezeigt, daß die Zunahme von  $\lambda$  mit sinkender Temp. höchstens zum kleinen Teil durch die beobachtete Zunahme der Wärmeleitfähigkeit elektrisch nichtleitender, krystallinischer Substanzen erklärt werden kann. (Ann. der Physik [4] 47. 1001—58. 14/9. [6/5.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) BYK.

Alfred Benrath, *Über Thalli-Thalloverbindungen*. Bringt man in wss. Lsg. Thallo- und Thallihaloide zusammen, so erhält man aus konz. Lsgg. die *Bihaloide*  $TlX_3 \cdot TlX$ , aus verd. die *Sesquihaloide*  $TlX_3 \cdot 3TlX$ . Sesquichlorid und -bromid bilden miteinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. Die in der Literatur verzeichneten stöchiometrisch zusammengesetzten Doppelverb. sind Zufallsprodd. Thalliumnitrate bilden in wss. Lsg. weder miteinander, noch mit

Thalliumhalogeniden Doppelverb. Aus schwefelsaurer Lsg. entsteht nicht der „wasserfreie Thalliumalaun“,  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4$ , sondern nur das Sesquisulfat,  $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 3Tl_2SO_4$ , aus dem sich bei Säuremangel basische Salze bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 161—69. 19/10. [20/8.] Chem. Inst. Univ. Bonn.) JUNG.

José-Rodríguez Mourelo, *Über die Phototropie der anorganischen Systeme. Das System des Calciumsulfids.* Das phototropische Gemisch wird aus  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaCl, S-Blumen und Mangan, bezw. Wismutverb. als aktive Substanzen bereitet. Unter Einw. des Lichts färben sich die Gemische rötlich, rosa oder violett, ein Umstand, der das Mn als den wesentlich phototropen Bestandteil charakterisiert. Phosphoreszenz und Phototropie sind voneinander unabhängig, wenn sie sich auch vielfach zugleich befinden. Die Phototropie beginnt bei einem Gehalt von höchstens 0,1 Mn auf 100 Tle.  $CaCO_3$ , nimmt mit abnehmendem Mn-Gehalt bis zu einem solchen von 0,0001 Mn auf 100 Tle.  $CaCO_3$  zu, um nach diesem Optimum wieder abzufallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 172—75. 17/8.)

BYK.

Hermann Schirmeister, *Zur Kenntnis der binären Aluminiumlegierungen.* (Vgl. Diss. Aachen 1914, Verlag Stahleisen, Düsseldorf; ferner Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 522; C. 1914. II. 973.) Vf. stellte Legierungen von Aluminium mit Zink (0—31% Zn), Magnesium (0—6% Mg), Kupfer (0—11% Cu), Nickel (0—10,3% Ni), Kobalt (0—12% Co), Eisen (0—12,5% Fe), Antimon (0—10,5% Sb), Silicium (0—18,8% Si), Cadmium (0—6% Cd), Zinn (0—12,4% Sn), Blei (0—4% Pb), Wismut (0—4,8% Bi), Chrom (0—4,5% Cr), Mangan (0—4,8% Mn), Wolfram (0—6% W), Molybdän (0—4,9% Mo), Vanadin (0—3,7% V), Titan (0—6,2% Ti), Zirkon (0—6% Zr), Tantal (0—3,5% Ta) her und untersuchte diese systematisch auf ihre mechanisch-technischen Eigenschaften (Legierfähigkeit, Lunkerung, Wetterbeständigkeit, Walzbarkeit, Zugfestigkeit, Dehnung, Härte). Soweit es sich um noch gut walzbare Legierungen und um in n. Weise geglühtes Material handelt, bewirkt bei Al der Zusatz von Zn die weitaus größte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften; doch sind die festesten Legierungen (25—28% Zn) spezifisch nicht mehr ganz leicht, haben einen relativ niedrigen F. und sind in ihrer Wetterbeständigkeit stark beeinträchtigt. Die zweithöchste Festigkeit besitzen Legierungen mit 5—6% Mg, welche jedoch chemisch ebenfalls wenig widerstandsfähig sind. An dritter Stelle kommen die Cu-Legierungen, welche schon bei 3% Cu ihre größte Festigkeit nahezu erreichen, sehr wetterbeständig sind und noch keine zu große Erniedrigung des F. zeigen. Weiterhin folgen die Legierungen mit Si und Ni, sowie die mit Co und Fe. Von den selteneren Metallen wird nur noch durch Cr eine bemerkenswerte Verbesserung erzielt; doch wirken auch Mn, V und Mo noch durchaus vorteilhaft. Bei den übrigen Metallen ist der Erfolg günstigenfalls so unbedeutend, daß sich ein Hinzulegieren nicht mehr lohnt. Für sämtliche Aluminiumlegierungen gilt, daß ein Zusatz von nur wenigen Zehnteln oder gar Hundertsteln von Prozenten zu „Reinaluminium“ (98—99% Al) noch keine irgendwie bedeutende Änderung der mechanischen oder der chemischen Eigenschaften des Al bewirkt. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen und Diagrammen verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 35. 649—52. 24/6. 873—77. 26/8. 996—1000. 30/9. Düren und Neubabelsberg. Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, metallurg. Abt.) GROSCHUFF.

Jean Pougnet, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf gelöstes Quecksilberchlorid und auf einige Quecksilbersalze.* Vf. verfolgte die unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen vor sich gehende Umwandlung von Quecksilberchlorid (in 5%ig. Lsg.) in Quecksilberchlorür, indem er von Zeit zu Zeit die Menge des in der Lsg. ver-

bleibenden  $\text{HgCl}_2$  bestimmte. Es zeigte sich, daß die Rk. reversibel ist, indem das gebildete Kalomel durch Photolyse wieder in Quecksilberchlorid und Quecksilber übergeht:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$ . Ferner wurde die Wrkg. ultravioletter Strahlen auf folgende Hg-Verbb. untersucht: Bromid, Bromür, Jodid, Jodür, Chloridjodid, Cyanid (bleibt unverändert), Rhodanid (bleibt unverändert), rotes und gelbes Oxyd, Mercurio- und Mercurisulfat, -nitrat, -arseniat, Chromat (unverändert), Zinnober (wird etwas blasser), Acetat, Benzoat, Salicylat. Im allgemeinen sind die genannten Salze gegen ultraviolette Strahlen in vollkommen trockenem Zustande widerstandsfähiger als in feuchtem Zustande. Es empfiehlt sich, die veränderlichen Quecksilbersalze in Flaschen aus orangerotem Glas aufzubewahren, um die Wrkg. der chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenspektrums hintanzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 348—51. [20/9.])

BUGGE.

**C. G. Armstrong**, *Wiedergewinnung von Molybdänsäure*. Zur Wiedergewinnung von  $\text{MoO}_3$  aus den Filtraten der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestst. in Stahl wird die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade mit den Molybdänndd. stark eingeeengt, nach dem Erkalten mit dem halben Volumen k. W. verd. u. die Fl. nach dem Absitzen abgegossen. Rückstand mehrmals mit k. W. zur Entfernung l. Fe-Salze behandeln, alsdann in  $\text{NH}_3$  (1 : 1) gel. und unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden stehen lassen.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abfiltrieren (Asbestfilter), vom Filtrat D. nehmen und noch so viel  $\text{MoO}_3$  zusetzen, daß 1 ccm 0,2825 g  $\text{MoO}_3$  als Ammoniummolybdat enthält. Eine graphische Tabelle, betreffs derer auf das Original verwiesen wird, erleichtert die Berechnung des  $\text{MoO}_3$ -Gehaltes aus der D. bei 25°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 764. Sept. [16/3.] Ames. Techn. Vers.-Stat. d. Iowa State College.)

GRIMME.

## Organische Chemie.

**George Fowles**, *Notiz über die basischen Kupferformiate*. Beim Kochen einer wss. Lsg. von *Kupferformiat* scheidet sich das unl. basische Salz  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  ab; aus verd. Lsgg. fällt unterhalb Kp.  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  als grünliches Krystallpulver aus, das auch beim Schütteln von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit wss. *Kupferformiat* entsteht und durch überschüssiges neutrales Salz in die weniger basische Verb. verwandelt wird; letztere wird bei langsamer B. in grünen, mkr. Tafeln erhalten und durch sd. W. zers. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1281. Sept. [10/7.] Hammersmith. Latymer Upper School.)

FRANZ.

**Thomas Martin Lowry** und **Thomas William Dickson**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. Teil VI. *Zusammengesetzte Rotationsdispersion des Weinsäureäthylesters*. (Teil V.: Journ. Chem. Soc. London 105. 94; C. 1914. I. 1066.) Die Rotationsdispersion zahlreicher organischen Verbb. kann durch die einfache Formel  $\alpha = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$  ausgedrückt werden; in solchen Fällen kann man von *einfacher Rotationsdispersion* sprechen. Werden auf der rechten Seite der Gleichung mehrere Glieder nötig, bei organischen Verbb. haben bisher stets zwei ausgereicht;  $\alpha = k_0/(\lambda^2 - \lambda_0^2) + k_1/(\lambda^2 - \lambda_1^2)$ , so liegt *zusammengesetzte Rotationsdispersion* vor. Um die Meinung WINTHERS (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 161; C. 1902. II. 416) zu prüfen, daß *Weinsäureäthylester* in anderen als dem von ihm untersuchten Spektralbereich normale Dispersion zeigen würde, wurde die Rotation des Esters bei verschiedenen Tempp. und in zahlreichen Lösungsmitteln durch direkte Beobachtung und photographisch (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 472; C. 1909. I. 979) bestimmt. Unter allen Versuchsbedingungen erwies sich die Dispersion aber als zusammengesetzt. Bei dem Arbeiten mit dem Ester zeigte sich

die Schwierigkeit, daß ein streng homogenes Material nur durch sehr sorgfältiges Fraktionieren zu erhalten sein dürfte. Mutarotation nach der Dest., einer Temperaturveränderung oder dem Auflösen konnte nicht beobachtet werden; wahrscheinlich werden die Gleichgewichte unter veränderten Bedingungen sehr schnell erreicht. Die bei der graphischen Darst. der Ergebnisse erhaltenen Kurven gehören nur scheinbar zu einer Schar, denn einige Kurven schneiden sich. Sie lassen sich aber alle durch zweigliedrige Formeln wiedergeben, deren Glieder verschiedene Größe und entgegengesetztes Vorzeichen (vgl. folgende Ref.) haben. Da sich aber herausstellte, daß bei ziemlich großer gleichzeitiger Veränderung der Konstanten keine Änderung der Kurven eintrat, so war eine genauere Best. der Konstanten auf Grund besserer Messungen wünschenswert (vgl. folgendes Ref.). — Folgende Gleichungen wurden aufgestellt:

$$[\alpha]^{20} = 25,22 / (\lambda^2 - 0,030) - 21,05 / (\lambda^2 - 0,055)$$

$$[\alpha]^{64,3} = 22,941 / (\lambda^2 - 0,030) - 17,670 / (\lambda^2 - 0,057)$$

$$[\alpha]^{68,7} = 24,091 / (\lambda^2 - 0,030) - 18,284 / (\lambda^2 - 0,055)$$

$$[\alpha]^{20} = 19,62 / (\lambda^2 - 0,03) - 9,46 / (\lambda^2 - 0,07) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Formamid})$$

$$[\alpha]^{20} = 18,08 / (\lambda^2 - 0,03) - 19,335 / (\lambda^2 - 0,061) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Äthylendibromid}).$$

Die einzelnen Drehungen sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1173—87. August. [5/5.] London, SW. 130, Horseferry Road. South Kensington. City and Guilds College.)

FRANZ.

**Thomas Martin Lowry und Harold Helling Abram, Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.** Teil VII. *Zusammengesetzte Rotationsdispersion des Weinsäuremethylesters* (vergl. vorsteh. Ref.). Weinsäuremethylester ist leicht in völliger Reinheit, gemessen am Drehungsvermögen, zu erhalten und daher zur Bestimmung der mathematischen Form der Dispersionskurven vorzüglich geeignet. Folgende Gleichungen wurden erhalten:

$$[\alpha]^{20} = 22,576 / (\lambda^2 - 0,030) - 20,079 / (\lambda^2 - 0,056)$$

$$[\alpha]^{100,5} = 24,762 / (\lambda^2 - 0,030) - 21,193 / (\lambda^2 - 0,052)$$

$$[\alpha]^{23} = 20,360 / (\lambda^2 - 0,030) - 22,202 / (\lambda^2 - 0,058) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Äthylenchlorid})$$

$$[\alpha]^{20} = 17,049 / (\lambda^2 - 0,030) - 10,640 / (\lambda^2 - 0,070) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Formamid})$$

$$[\alpha]^{20} = 27,425 / (\lambda^2 - 0,030) - 24,000 / (\lambda^2 - 0,054) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Aceton})$$

$$[\alpha]^{20} = 17,145 / (\lambda^2 - 0,030) - 9,979 / (\lambda^2 - 0,065) \quad (25 \text{ g in } 100 \text{ ccm wss. Lsg.})$$

$$[\alpha]^{20} = 42,828 / (\lambda^2 - 0,030) - 43,581 / (\lambda^2 - 0,047) \quad (20 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Anisol})$$

$$[\alpha]^{20} = 19,448 / (\lambda^2 - 0,030) - 6,683 / (\lambda^2 - 0,082) \quad (20 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Pyridin})$$

$$[\alpha]^{20} = 37,555 / (\lambda^2 - 0,030) - 33,211 / (\lambda^2 - 0,058) \quad (21,5 \text{ g in } 100 \text{ ccm Lsg. in Chinolin}).$$

Die Ergebnisse zeigen, daß die zusammengesetzte Dispersion des Weinsäuremethylesters genau als Summe zweier einfachen Dispersionen dargestellt werden kann in Übereinstimmung mit BIOTs Beobachtung, daß anomale Rotationsdispersion durch Mischen von Verbb. mit entgegengesetzter Drehung u. ungleicher Dispersion hervorgerufen werden kann, und ARENDTSENS Theorie, daß die anomale Rotationsdispersion der Weinsäure durch Anwesenheit zweier Formen der S. in ihren Lsgg. verursacht wird. Bei den Weinsäureestern verwandeln sich diese Modifikationen (PATTERSON, Journ. Chem. Soc. London 85. 766; C. 1904. II. 512) so schnell, daß keine Mutarotation zu beobachten ist. Zweifellos ist die anomale Rotationsdispersion ein wichtiges Kennzeichen für *dynamische Isomerie* u. andere feine Strukturänderungen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1187—95. August. [10/6.] London, S.W. 130, Horseferry Road. London. GUYS Hospital.)

FRANZ.

**Thomas Martin Lowry, Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.** Teil VIII. *Eine exakte Definition der normalen und anomalen Rotationsdispersion*

(vgl. vorstehende Reff.). Die Kenntnis der mathematischen Form der Dispersionskurven ermöglicht eine klare Definition der bisher unbestimmt angewendeten Begriffe *normale* und *anomale Rotationsdispersion*. Zunächst lassen sich die Rotationsdispersionen nach der Form der Gleichungen in *einfache* und *zusammengesetzte* einteilen. Ist die Dispersion einfach, so ist die Kurve eine rechtwinklige Hyperbel; ist die Dispersion zusammengesetzt, und haben alle Glieder dasselbe Vorzeichen, so hat die Kurve immer noch große Ähnlichkeit mit einer Hyperbel. Beide Fälle können als normal bezeichnet werden. Ist die Dispersion zusammengesetzt, und haben die beiden Glieder entgegengesetztes Vorzeichen, so kann die Kurve völlig auf einer Seite der Achse liegen; die Kurve zeigt dann keine deutlichen Anomalien und kann ebenfalls normal genannt werden. Schneidet aber die Kurve die Achse, so liegt anomale Dispersion vor, die auch am Auftreten eines Wendepunktes, eines Maximums oder eines Zeichenwechsels erkannt werden kann. Andere Fälle anomaler Dispersion sind selten. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1195—1202. August. [10/6.] London. GUYS Hospital.) FRANZ.

A. Portevin, *Über die Zersetzung des Kaliumcyanats durch die Wärme*. Zwischen 700 und 900° zers. sich in 2—4 Stdn. 20—50% KCNO unter B. von KCN. Bei einem kleinen Anfangsgehalt von KCN sind die zers. Mengen noch größer. Die Rk.  $\text{KOCN} \rightleftharpoons \text{KCN} + \text{O}$  scheint reversibel zu sein. Die Abgabe von O durch KCNO entspricht dem Verhalten der Chlorate, Bromate u. Jodate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 308—10. 13/9. [6/9.]) BYK.

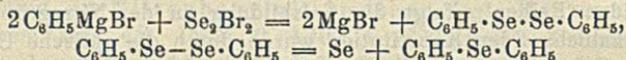
J. Lifschitz und F. W. Jenner, *Chromoisomere Salze und Chromoester aus p-Nitrobenzylcyanid*. p-Nitrophenylnitromethan (vgl. HANTZSCH, SALWAY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1533; C. 1907. I. 1689) liefert 4 farbverschiedene Salzreihen, die aber optisch identisch sind. Wollte man sie auf Grund der von HANTZSCH aufgestellten Kriterien (vergl. S. 131) als Isomere ansehen, so wäre eine Konstitutionsbestimmung der Isomeren immer noch undurchführbar. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde die *Salzbildung aus p-Nitrobenzylcyanid*,  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , näher untersucht. Die Darstellung der Salze bietet Schwierigkeiten, doch gelingt es, die Na- und K-Salze als fast schwarze, krystalline Pulver zu fassen. Die permanganatrote, alkoholische Lösung der frisch dargestellten Salze wird beim Stehen im verschlossenen Gefäß (beim Na-Salz rascher als beim K-Salz) mißfarbig u. schließlich smaragdgrün u. enthält dann das chromoisomere Salz. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der roten Salze auf 105°, bzw. 130° oder durch längeres Aufbewahren bei Zimmertemp.; die Umwandlung erfolgte im Exsiccator, im Vakuum, im Licht und Dunkel. Sie wird in wenigen Minuten vollständig, wenn man der roten Lsg. freies Cyanid zufügt oder  $\text{CO}_2$  einleitet, während freies Alkali die rote Form stabilisiert (vgl. auch HEWITT, POPE, Journ. Chem. Soc. London 101. 1770; C. 1913. I. 102). Grüne, saure Salze konnten nicht gefaßt werden. Die roten Salze sind also alkalibeständig, die grünen säurebeständig. Beide Salze zeigen die gleiche Zus. Der der grünen Reihe entsprechende *aci*-Nitroester kann völlig rein dargestellt werden. Die Werte der ebullioskopischen Bestst. des Mol.-Gew. passen auf monomolekulare, teilweise dissoziierte, bzw. alkoholisierte Salze, u. sind unter gleichen Bedingungen gleich hoch. Es liegen also 2 isomere Salzreihen vor, die in festem Zustande und in Lsg. langsam ineinander umwandelbar, und in ein und demselben Medium mit verschiedener Farbe l. sind. Da diese Salze den grünen und violetten *Salzen des p-Nitrophenylnitromethans* analog sind, so ist auch für letztere die Isomerie anzunehmen; da im Falle des Nitrobenzylcyanids keine roten und gelben, denen des p-Nitrophenylnitromethans entsprechenden Salze auftreten, dürften letztere der



ein unter Gasentw. u. Hinterlassung eines schwarzen, in organ. Mitteln unl. Rückstandes. Die Salze regenerieren mit SS. *p*-Nitrobenzylecyanid. Die grüne Lsg. schlägt mit Alkoholat in Rot, die rote mit Cyanid oder CO<sub>2</sub> in Grün um. Saure, grüne Salze wurden nicht erhalten, es bilden sich stets die roten neutralen Salze. — *Dimethylester*, erhalten durch Schütteln der Acetonlsg. des Ag-Salzes mit CH<sub>3</sub>J; tiefgrüne Krystalle, ll. in A., Aceton usw., riecht nach Isonitril; mit Kali schlägt die Farbe in Tiefblau um (Unterschied vom Monomethylester). Die blaue Lsg. in alkoh. KOH färbt sich beim Kochen unter Carbylaminentw. dunkelbraun bis schwarz; beim Erkalten erhält man ein schwarzbraunes K-Salz, das mit HCl eine gelbbraune unreine S. liefert. Beim Kochen mit HCl erhält man einen braunen Körper, F. ca. 210°, l. in Alkali mit violetter bis blauroter Farbe. — *Monomethylester*, erhalten durch Erhitzen des Na-Salzes in CH<sub>3</sub>OH mit CH<sub>3</sub>J. Das Rohprod. löst sich in absol. Ä. mit tiefgrüner Farbe, wobei ein unl. tiefgrüner Stoff (wohl ein Na-Salz) zurückbleibt. Der Ester bildet (nach Verdunsten des Ä.) grün glänzende Krystallaggregate, F. 40°; ll. in organ. Mitteln mit grüner Farbe, die mit Alkali in Rot, mit HCl in Gelbbraun umschlägt, wobei *p*-Nitrobenzylecyanid gebildet wird; ist einige Zeit im Vakuum haltbar, lagert sich aber allmählich in *p*-Nitrobenzylecyanid um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1730—40. 23/10. [6/9.] Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

A. Pieroni und G. Balduzzi, *Einwirkung von Selenbromid auf Brommagnesium-derivate*. Die Vff. haben die in der vorhergehenden Mitteilung (Gazz. chim. ital. 44. II. 349; C. 1915. I. 730) studierte Rk. jetzt auf aromatische Verb. übertragen. Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Selenbromür verläuft offenbar nach folgenden Gleichungen:



und analog verläuft die Einw. von *m*-Aminophenylmagnesiumbromid. Die erstgenannten Prodd. sind schon von anderen Chemikern aus Diphenylsulfon und Selen erhalten worden.

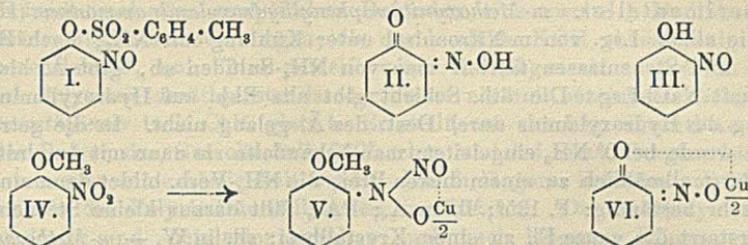
Experimenteller Teil. *Diselenodiphenyl*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·Se·Se·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Magnesiumphenylbromid und Selenbromür in Ä. Destilliert im Vakuum bei ca. 200—210°. Gelbe Nadeln aus A., F. 63°. Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in Selen und *Selenodiphenyl*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·Se·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Hellgelbes Öl von widerlichem Geruch. Kp. ca. 315°. Destilliert im Vakuum unter 160°. Liefert mit Brom in Ä. *Bromselenodiphenyl*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>. Orangegelbe Schuppen aus Ä., F. 141—142°. — *Selenodiphenylamin*, (NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se. Aus *m*-Aminophenylmagnesiumbromid und Selenbromür. Gelbbraunes, dickes Öl. Destilliert im Vakuum bei 130—135°. Liefert mit Brom in Ä. eine Verb. [HBr, NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Br)<sub>2</sub>Se (?). Weiße Nadeln aus A., F. 115—116°. (Gazz. chim. ital. 45. II. 106—11. 18/8. [28/6.] Bologna. Pharmazeut.-Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Oskar Baudisch und S. Rothschild, *Über o-Nitrosophenol. II.* (Vgl. BAUDISCH, KARZEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1164; C. 1912. I. 1892.) *o*-Nitrosophenol (II. oder III.) kann erhalten werden durch Oxydation des aus dem *p*-Toluolsulfosäure-(*o*-nitrophenyl)-ester gewonnenen Hydroxylamins (vgl. l. c.) mit Ag<sub>2</sub>O in essigsaurer Lsg. zu *p*-Toluolsulfosäure-(*o*-nitrosophenyl)-ester (I), Umwandlung des letzteren durch Kochen mit Kalkbrei in das Ca-Salz des *o*-Nitrosophenols und Ansäuern mit Metaphosphorsäure.

*o*-Nitrosophenol eignet sich sehr zum Nachweis der geringsten Spuren Cu. — *o*-Nitranisol (IV.) geht bei der Reduktion mit Zinkstaub in Gegenwart von Amylnitrit u. NH<sub>3</sub>, Fällen mit Cu-Acetat unter Ansäuern mit Essigsäure in das silber-

graue Cu-Salz (V.), über. Beim Kochen mit Xylol bildet sich o-Nitrosophenylkupfer (VI.), welches beim Ansäuern reinstes o-Nitrosophenol liefert. Die Umwandlung des o-Methoxynitrosophenylhydroxylaminkupfers (V.) in Nitrosophenolkupfer entspricht dem Übergang von o-Oxynitrosophenylhydroxylaminkupfer in Nitrosophenolkupfer. Während aber beim letzteren der Übergang nur in Lsg. des Salzes erfolgt, setzt sich das o-Oxynitrosophenylhydroxylaminmangan in fester Form in o-Nitrosophenolmangan um. o-Oxynitrosophenylhydroxylaminmangan bildet braune Krystalle, die an der Luft oberflächlich schwarz werden, unter Abspaltung geringer Mengen  $N_2O_3$ ; mit der Zeit wandelt sich das Salz in o-Nitrosophenolmangan um; in wss. Lsg. vollzieht sich die Umwandlung schneller.

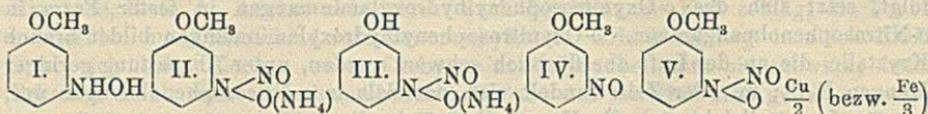


Experimentelles. Zum *Nachweis von Cu* verwendet man eine Lsg. des o-Nitrosophenols in PAe.; da das Cu-Salz in PAe. unl. ist, so gibt man Ä. hinzu, in welchem sich das Cu-Salz mit tieferer Farbe löst. — *o-Methoxynitrosophenylhydroxylaminkupfer* (V.), erhalten durch Behandeln der durch Schütteln erhaltenen Emulsion von *o-Nitroanisol* (IV.), Amylalkohol und  $NH_3$  mit Zinkstaub, Filtrieren, Ausäthern, Versetzen der wss. Schicht mit Cu-Acetat u. Ansäuern mit Essigsäure; silbergraue Kryställchen, ll. in h. Bzl., in Aceton, Essigäther, Chlf. — *Mn-Salz des p-Toluolsulfosäure-(o-nitrosohydroxylaminophenyl)-esters*; das  $NH_4$ -Salz des Esters wird in W. gel., mit einigen Tropfen  $NH_3$  versetzt und bei  $0^\circ$   $Mn(NO_3)_2$ -Lsg. hinzugegeben; nach Ansäuern mit Metaphosphorsäure wird das abgeschiedene Mn-Salz in Bzl. gel. und mit Lg. gefällt; weißgrau, ll. in k. Bzl., Chlf., Essigäther, Aceton; l. in h. A. und Ä., unl. in W. und Lg. — *o-Oxynitrosophenylhydroxylaminmangan*; das  $NH_4$ -Salz des p-Toluolsulfosäure-o-nitrosohydroxylaminophenylesters wird durch Erhitzen mit reinem NaOH über freier Flamme verseift und darauf bei  $0^\circ$  mit  $Mn(NO_3)_2$  behandelt; nach Ansäuern mit Metaphosphorsäure wird das Mn-Salz in Essigäther gel. und mit niedrig sd. Lg. gefällt; braune, leicht zers. Krystalle. — *o-Nitrosophenolmangan*, erhalten durch Erhitzen der Essigätherlsg. von o-Oxynitrosophenylhydroxylaminmangan, wobei  $N_2O_3$ -Dämpfe entweichen; rotbraune, fast schwarze Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer. In besserer Ausbeute erhält man das Salz durch Ausschütteln der wss. Lsg. des o-Oxynitrosophenylhydroxylaminnatriums bei Ggw. von  $Mn(NO_3)_2$  und  $HPO_2$  bei  $0^\circ$  mit Essigäther; l. in Lg. und in den meisten organ. Mitteln mit tieferer Farbe; kann aus A.-Essigäther umkrystallisiert werden. — *o-Nitrosophenolaluminium*, die wss. Lsg. des o-Oxynitrosophenylhydroxylaminnatriums wird bei  $0^\circ$  in Ggw. von Al-Nitrat mit  $HPO_2$  angesäuert u. mit Essigäther ausgeschüttelt; k. PAe. fällt das Salz in fast schwarzen Kryställchen aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1660—65. 23/10. [1/10.] Chem. Inst. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

Oskar Baudisch und Rose Fürst, *Über m-Nitrosoanisol*. Zur Darst. von m-Nitrosoanisol wurde m-Nitroanisol zu dem entsprechenden Hydroxylamin (I.) reduziert, und dieses, ohne vorher isoliert zu werden, in äth. Lsg. in m-Methoxynitrosophenylhydroxylaminammonium (II.) umgewandelt. (Es ist auch bereits ge-

lungen, die zur Darst. von Nitrosophenol besonders geeignete Verb. III. darzustellen.) m-Nitrosoanisol (IV.) entsteht bei der Oxydation der Verb. II. bei 10° mit Bromwasser. Bei der Oxydation der Verb. II. mit Chlorwasser bildet sich ein Gemisch vom m-Nitrosoanisol und m-Nitrosophenylhydroxylamin. m-Methoxynitrosophenylhydroxylamin bildet mit Cu und Fe innerkomplexe Salze von der Zus. V.



Experimentelles. *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylaminammonium (II.); man sättigt die alkoh. Lsg. von *m*-Nitroanisol unter Kühlung mit  $\text{NH}_3$ ; nach Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  und Stehenlassen filtriert man von  $\text{NH}_4$ -Sulfiden ab, gibt Ä. hinzu und wäscht mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. Die äth. Schicht gibt alle Rkk. auf Hydroxylamine. Die Isolierung des Hydroxylamins durch Dest. des Ä. gelang nicht. In die getrocknete äth. Lsg. wurde bei 0°  $\text{NH}_3$  eingeleitet; man behandelte sie dann mit Amylnitrit; die Lsg. erstarrt allmählich zu einem dicken Brei; die  $\text{NH}_4$ -Verb. bildet dann ein weißes Pulver, sehr beständig; F. 135°; ll. in A.; PAe. fällt daraus kleine Sternchen aus, zuletzt erstarrt die ganze Fl. zu einem Krystallbrei; sl. in W. — *m*-Methoxynitrosobenzol erhalten durch Oxydation der wss. Lsg. der Verb. II. mit Bromwasser; ll. in organischen Mitteln mit grüner Farbe; zeigt beim Schmelzen das Verhalten der Nitrosokörper; färbt sich bei 40° grün und schm. bei 48° zu einem smaragdgrünen Tropfen, der sich bei 80° braun färbt. Die grüne Schmelze zers. sich schnell an der Luft unter Braunfärbung; weiße Krystalle aus Lg., F. 48°. Rkk. des *m*-Nitrosoanisols. Bei Zugabe von *o,p*-Dinitrotoluol in A. zur grünen alkoh. Lsg. der Nitrosoverb. unter Zusatz einiger Tropfen alkoh.  $\text{KOH}$  bildet sich ein roter Körper. Mit Chinaldinjodäthylat bei Ggw. von Alkalispuren tritt eine dunkel violette Färbung auf. — Bei der Oxydation der Verb. II. mit Chlorwasser erhielten Vff. ein grünes Prod., F. 42° zu einem grünen Tropfen und bei 75° nochmals unter Aufschäumen zu einer braunen Fl.; das Prod. löst sich nach einiger Zeit mit gelber Farbe in organ. Mitteln; es schmolz dann erst bei 75° zur braunen Fl.; zers. sich im verschlossenen Gläschen unter B. eines braunen Harzes; gibt frisch gefällt ein rotes, in Ä. l. Fe-Salz. Das Prod. enthält also freies *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylamin. Die Trennung vom *m*-Nitrosoanisol erfolgt durch Umkrystallisieren aus Lg., in welchem letzterer leichter l. ist als die Hydroxylaminverb. (F. 77°). Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet bei Verwendung von nicht ganz frisch bereitetem Bromwasser (die gebildete  $\text{HOBr}$  setzt das Hydroxylamin in Freiheit). Die grüne Lsg. des frisch dargestellten Prod. in Lg. zers. sich beim Stehen unter lebhafter  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Entw.; beim Erwärmen trat Geruch nach salpetriger S. auf. — Komplexes Cu-Salz des *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylamins, aus der wss. Lsg. der Verb. II. mit Cu-Acetat; blaues Pulver; zll. in w. Chlf. mit dunkelblauer Farbe. Fe-Salz, gelbbraun, l. in organ. Mitteln bis auf PAe. und Lg. mit gelber bis roter Farbe. — *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylamin,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot(\text{NO})\cdot\text{OH}$ , erhalten durch Fällen aus der wss. Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit glasiger Phosphorsäure; hellgelbes, beständiges Pulver; F. 77° zu einer gelben Fl., färbt sich dann rot und schäumt bei 80–81° auf; hellgelbe Nadeln aus Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1665–70. 23/10. [1/10.] Chem. Inst. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

C. Liebermann, G. Mühle und M. Kardos, Über Polyzimtsäureester. (Fortsetzung.) (Vgl. LIEBERMANN, KARDOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1055; C. 1913. I. 1877.) Der im direkten Sonnenlicht polymerisierte *polymerisierte* Zimtsäureäthylester,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , wird durch Behandeln mit k. Methylalkohol von dem monomolekularen Ester

befreit. Es ist ein weißes Pulver, das in k. Chlf. äußerst ll. ist, mit Bzl. gelatiniert, sich aber beim Erwärmen ebenfalls darin löst. Der Ester läßt sich durch Kochen mit alkoh. KOH nicht verseifen. Bei 110° geht er teilweise, bei 138—140° vollständiger in eine in Chlf. unl. Form über, deren Elementaranalyse im Kohlenstoff um 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> zu niedere Werte (auf die Formel C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> berechnet) ergibt. Sie ist im Gegensatz zu der früher beschriebenen, hitzempfindlichen unl. Form B des Zimtsäureallylesters durch alkoh. KOH nicht verseifbar. Der *lichtpolymere Zimtsäureäthylester* hat sich früher als eine in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise l. Verb. erwiesen. Aus ihm ist jetzt durch Ausziehen mit sd. Chlf., Einengen der abfiltrierten Lsg. und Füllen mit PAe. ein in Chlf. ll. Anteil gewonnen worden; in ihm scheint nach den analytischen Befunden eine zweite l. Modifikation des Polyzimtsäureäthylesters vorzuliegen, die durch alkoh. KOH ebensowenig wie die früher beschriebene, unl. Form verseift wird. Im Gegensatz zu dem im wesentlichen unl. Polyzimtsäureäthylester ist der bisher als unl. bezeichnete *lichtpolymere Zimtsäuremthylester* in k. Chlf. glatt l. Er stellt, aus der Lsg. durch PAe. gefällt, ein weißes Pulver dar, das oberhalb 300° schm. und bei monatelangem Liegen im Vakuumexsiccator seine Löslichkeit behält. Durch längeres Erhitzen auf 140° wird er, genau wie der Polyzimtsäureallylester, in Chlf. unl. Der lichtpolymere Zimtsäurebenzylester und -octylester behalten auch nach längerem Erhitzen auf 140° ihre Löslichkeit in k. Chlf. Die Löslichkeit der lichtpolymeren Formen des Zimtsäureallyl- und -methylesters veranlaßte die Vf., die bereits beim Mthylester versuchte ebullioskopische Best. des Mol.-Gew. wieder aufzunehmen, ohne aber zu einem eindeutigen Ergebnis zu kommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 1645—48, 23/10. [24/8.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) SCHMIDT.

**Riko Majima, Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.** 5. Mitteilung: *Über die Konstitution von Hydrourushiol.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 4080; C. 1914. I. 675 u. die drei folgenden Ref.) Der Vf. hat seine Unters. über die Konstitution des Urushiols und Hydrourushiols fortgesetzt. Das früher beschriebene *3,4-Dimethoxy-1-pentadecylbenzol*, das sich als nicht identisch mit dem Hydrourushioldimethyläther erwiesen hat, läßt sich zu dem entsprechenden Phenol, dem *3,4-Dioxy-1-pentadecylbenzol* (I), verseifen; letztere Verb. wird auch durch Kondensation von Brenzcatechin mit Pentadecylbenzol in Ggw. von Zinnchlorid u. durch nachfolgende Reduktion gewonnen. Bei der Oxydation liefert das Phenol Palmitinsäure. Demnach kann der Unterschied zwischen dem *3,4-Dimethoxy-1-pentadecylbenzol* und dem Hydrourushioldimethyläther nicht durch die Natur der Seitenkette bedingt sein. Das *3,4-Dioxy-1-pentadecylbenzol* schm. wesentlich höher als das Hydrourushiol und unterscheidet sich von diesem auch durch seine Farbenreaktion mit FeCl<sub>3</sub>. Während das *3,4-Dioxy-1-pentadecylbenzol* in alkoh. Lsg. mit wss. FeCl<sub>3</sub> eine dauernde Grünfärbung gibt, färbt sich das Hydrourushiol bei gleicher Behandlung vorübergehend grün u. dann nach einigen Sekunden schwarz. Auch in der Farbenreaktion mit Alkalien besteht ein Unterschied, indem sich in alkoh. Lsg. die *3,4-Dioxy*verb. damit vorübergehend blau u. dann rot, das Hydrourushiol vorübergehend grün, dann rot u. schließlich braunrot färbt. Ferner zeigen der Hydrourushioldimethyläther u. das *3,4-Dimethoxy-1-pentadecylbenzol*, das sich auch nach einem neuen Verf. durch Kombination von Methylvanillin und Methyl-dodecylketon u. durch nachfolgende Reduktion darstellen läßt, ein sehr abweichendes Verhalten gegen Salpetersäure; während letztere Verb. nur ein Mononitroderivat liefert, gibt die erstere ein Mono- und ein Dinitroderivat. Diese Tatsachen, sowie die Beobachtung, daß sich die große Ähnlichkeit, die die *3,4-Dioxy-1-alkylbenzole*: *1-Methyl-3,4-dioxybenzol*, *1-Propyl-3,4-dioxybenzol*, *3,4-Dioxy-1-tetradecylbenzol* und *3,4-Dioxy-1-pentadecylbenzol*, in ihren Farbenreaktionen u. in dem Verhalten ihrer



*Methyl-dodecylketon.* Beim Kochen des Esters mit alkoh. KOH. Krystalle aus A., F. 33—34°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1597—1603. 23/10. [21/8.]) SCHMIDT.

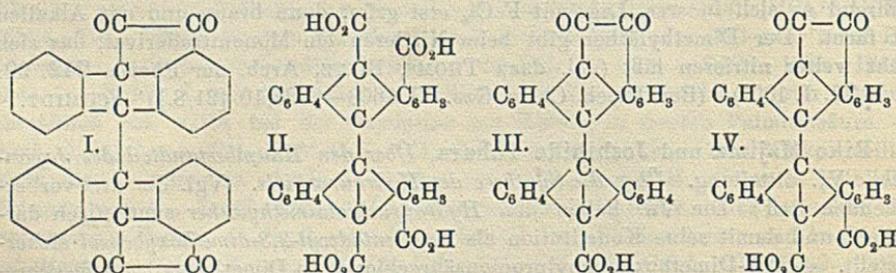
Junzo Kurosawa, *Über 1-n-Propyl-2,3-dioxybenzol.* (Vgl. die beiden vorhergehenden Ref.) Der Vf. hat zum Vergleich mit dem Hydrourushiol das 1-n-Propyl-2,3-dioxybenzol dargestellt. Durch Reduktion des o-Eugenols mittels H und Platinschwarz erhält man das *o-Dihydroeugenol* als ein Öl vom Kp.<sub>25</sub> 144—146°. Dieses gibt beim Erhitzen mit 48%ig. HBr im Rohr auf 150° das *1-n-Propyl-2,3-dioxybenzol*, (HO)<sub>2</sub>.<sup>2,3</sup>.C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Nadeln aus PAc., F. 70—72°. Es färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> in wss. Lsg. erst braun, dann allmählich schwarz und liefert einen violett-schwarzen Nd.; in alkoh. Lsg. tritt mit dem gleichen Reagens eine vorübergehende Grünfärbung und dann eine Schwarzfärbung ein wie bei dem Hydrourushiol. Die wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien allmählich rot, die alkoh. Lsg. erst grün, dann braun und allmählich bräunlichrot. — *o-Eugenolmethyläther.* Aus o-Eugenol, Dimethylsulfat und Na-Äthylat auf dem Wasserbade. Öl, Kp.<sub>20</sub> 139—140. — *1-n-Propyl-2,3-dimethoxybenzol*, (CH<sub>3</sub>.O)<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Aus dem o-Eugenolmethyläther mittels H und Platinschwarz. Öl, Kp.<sub>22</sub> 134—137°. — *Mononitroderivat*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Aus dem Dimethyläther mittels HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) in Eg. Öl, Kp.<sub>20</sub> 185—186°; erstarrt bei monatelangem Aufbewahren teilweise in langen Nadeln vom F. 32,5°, die auch die Zus. des Mononitroderivates zeigen. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Mononitroverb. vor. — *Dinitroderivat*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Beim Erwärmen des Mononitroderivates mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) oder beim Erwärmen des Propyldimethoxybenzols mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,53) in Eg. Gelbliche Tafeln, F. 91—91,5°. — Das *1-n-Propyl-3,4-dioxybenzol* und sein *Dimethyläther (Dihydromethyleugenol)* werden in ähnlicher Weise wie die oben beschriebenen Isomeren dargestellt. Sie verhalten sich ähnlich wie das Isohydrourushiol und sein Dimethyläther. Das 1-n-Propyl-3,4-dioxybenzol färbt sich in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> grün und mit Alkalien erst bläulich und dann rot, während es sich in wss. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> erst grün, dann braun und mit Alkalien rot färbt. Der Dimethyläther gibt beim Nitrieren ein Mononitroderivat, das sich nicht weiter nitrieren läßt (vgl. dazu THOMS, BILTZ, Arch. der Pharm. 242. 90; C. 1904. I. 1007). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1603—6. 23/10. [21/8.]) SCHMIDT.

Riko Majima und Joshihide Tahara, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.* VI. Mitteilung. *Über die Synthese des Hydrourushiois.* (Vgl. die drei vorhergehenden Ref.) Die Vff. haben den *Hydrourushiol*dimethyläther synthetisch dargestellt und damit seine Konstitution als *1-n-Pentadecyl-2,3-dimethoxybenzol* sichergestellt. — 2,3-Dimethoxyphenylpropionsäurechlorid (o-Dimethylhydrokaffeensäurechlorid) wird mit Dodekinnatrium kombiniert. Das hierbei erhaltene ungesättigte Keton kristallisiert nicht und läßt auch nicht unzersetzt destillieren. Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und HCl wird es in das entsprechende gesättigte Keton übergeführt, das durch H und Pt in das 1-n-Pentadecyl-2,3-dimethoxybenzol umgewandelt wird. — Während o-Vanillinmethyläther sich bei Verwendung äquimolekularer Mengen mit Methyl-dodecylketon nicht kondensiert, liefert 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. des Ketons eine in Nadeln kristallisierende, bei 98,5—99° schm. Verb., deren nähere Unters. noch aussteht. — *2,3-Dimethoxyphenyläthyl-dodecylketon*, (CH<sub>3</sub>.O)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>.CH<sub>3</sub>. Man erwärmt Dodekinnatrium, das man aus Dodekin (1) und Na in Ä. erhält, mit 2,3-Dimethoxyphenylpropionsäurechlorid in Ä. im Rohr auf 60° und reduziert das Reaktionsprod. in äth. Lsg. mit H und Platinschwarz. Nadeln aus Methylalkohol, F. 47 bis 48°. — *1-α-Pentadecyl-2,3-dimethoxybenzol, Hydrourushiol*dimethyläther, (CH<sub>3</sub>.O)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>14</sub>.CH<sub>3</sub>. Beim Kochen des Ketons mit amalgamiertem Zn u. verd. HCl. Prismen aus Methylalkohol, F. 36—37°. — Nach dem ersten Verf. wird, vom Hexa-

dekin ausgehend, das bei 57° schm. 2,3-Dimethoxyphenyläthylhexadecylketon,  $(\text{CH}_3\text{-O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}\cdot[\text{CH}_2]_{16}\text{-CH}_3$ , erhalten. — *o*-Acetyeugenol. Aus *o*-Eugenol, Essigsäureanhydrid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  · Öl,  $K_p_{15}$  146—148°. — Ozonisiert man das *o*-Acetyeugenol in Chlf. mit 5%ig. Ozon bei 0° und destilliert sofort mit Wasserdampf, so erhält man den 2-Acetoxy-3-methoxyphenylacetaldehyd,  $(\text{CH}_3\text{-CO}\cdot\text{O})(\text{CH}_3\text{-O})\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ , der in Form seines Semicarbazons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$  (Krystalle aus verd. A., F. 179,5°), isoliert wird. Neben dem Aldehyd entsteht die bei 146° schm. 2-Acetoxy-3-methoxyphenylelessigsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1606 bis 1611. 23/10. [21/8.]) SCHMIDT.

Al. B. Droogleever Fortuyn, Über die Adsorption von Fuchsin und Säurefuchsin durch Kohle. Vf. hat beobachtet, daß durch Kohle entfärbtes Säurefuchsin sich spontan wieder färbt. Das Eintreten der Erscheinung hängt von der Beschaffenheit der Kohle ab. Eine Erklärung gibt Vf. nicht, wenn er auch die Existenz eines farblosen, sich in das gefärbte umlagernden Kations in der Lsg. annimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 236—42. 27/8. [20/5.] Leiden, Holland.) BYK.

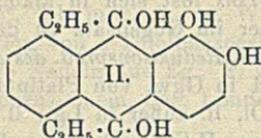
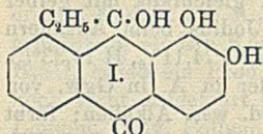
O. Liebermann, M. Kardos und G. Mühle, Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Bianthryl. Die glatte B. von Aceanthrachinon neben meso-Anthrosäure bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Anthracen in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  (vgl. LIEBERMANN, ZSUFFA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 202. 852; C. 1911. I. 735. 1634) veranlaßte die Vff., das Verhalten des Bianthryls unter gleichen Bedingungen zu untersuchen. — Läßt man auf den KW-stoff in  $\text{CS}_2$  Oxalylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  einwirken, so erhält man als Hauptprod. das *Bisanthryl*acedichinon (I). Daneben entstehen drei Säuren: eine *Bisanthryl*tetracarbonsäure (II), eine *Bisanthryl*acechinonmonocarbonsäure (III) und -dicarbonsäure (IV), welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der freien SS. in Eg. und ihrer Ca-Salze in W. trennen lassen.



*Bisanthryl*dichinon, 10,10'-Bisaceanthrenchinon (I). Rotes Krystallpulver aus Bzl.; schm. oberhalb 350°; ll. in Chlf., sonst swl.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe; gibt ein gelbes Oxim und ein dunkelrotes Phenylhydrazon. — *Bisanthryl*tetracarbonsäure, *Dianthryl*tetracarbonsäure (II). Orangefarbenes Pulver aus Eg., verliert bei 110° W. unter Anhydridbildung. Bei anhaltendem Erhitzen auf 160° entsteht ein *Monoanhydrid*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_7$ . —  $\text{Ca}_2\cdot\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Hellgelbe Flocken, l. in W. — *Bisanthryl*acechinonmonocarbonsäure (III). Ziegelrotes Pulver aus Eg.; l. in h. Eg. —  $\text{Ca}(\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2$ . — *Bisanthryl*acechinondicarbonsäure (IV). Braunes Pulver aus Pyridin, durch HCl gefällt. —  $\text{Ca}\cdot\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48 1648 bis 1653. 23/10. [14/8.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) SCHMIDT.

Arabinda Sirker, Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Oxyketonfarbstoffe und ihre Äther (vgl. WATSON, Journ. Chem. Soc. London 105. 759; C. 1914. I. 1860). Alizarindimethyläther, aus Alizarin und viel überschüssigem Methylsulfat

und KOH dargestellt, liefert bei 8-stünd. Kochen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2H_5MgJ$  in sehr verd. äth. Lsg. 10-Oxy-5-keto-1,2-dimethoxy-10-äthylidihydroanthracen,  $C_{18}H_{18}O_4$ , rotgelbe Nadeln aus A., F. 188°, aus dem man bei 1-stünd. Erhitzen mit 2 Tln.  $AlCl_3$  auf 160° 1,2,10-Trioxy-5-keto-10-äthylidihydroanthracen,  $C_{16}H_{14}O_4$  (I.), rötliche Nadeln aus A., F. 275°, erhält, das chromgebeizte Baumwolle violett färbt. — 5,10-Dioxy-1,2-dimethoxy-5,10-diäthylidihydroanthracen,  $C_{20}H_{24}O_4$ , aus Alizarindimethyläther bei



5-stündigem Kochen mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2H_5MgJ$  in konz. äth. Lsg., rote Nadeln aus A., F. 149°; liefert bei 1-stünd. Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 140°

1,2,5,10-Tetraoxy-5,10-diäthylidihydroanthracen,  $C_{18}H_{20}O_4$  (II.), braune Nadeln aus A., F. 198°, färbt chromgebeizte Baumwolle braun. Beide Derivate des Alizarins spalten kein W. ab und nehmen daher keine dauernde chinoide Struktur an. — Die Prodd. der Einw. von GRIGNARDSchen Verbb. auf 7-Äthoxy-γ-benzopyron-2-carbonsäureäthylester,  $C_{14}H_{14}O_6$ , aus der S. in wenig sd. A. bei  $1\frac{1}{2}$ -stünd. Einleiten von HCl, farblose Nadeln aus A., F. 118°, und 7-Äthoxy-γ-benzopyron boten kein Interesse für nähere Unters. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1241—47. Septbr. [17.5.] Bengal, India. The Dacca College.)

FRANZ.

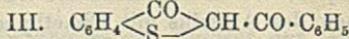
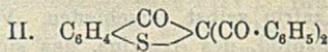
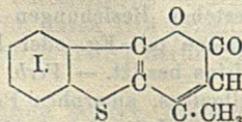
C. Liebermann und G. Mühle, *Über Azafrin (III)*. (2. Mitteilung s. LIEBERMANN, SCHILLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1973; C. 1913. II. 439.) Das Azafrin geht durch Addition von J in Bzl.-Lsg. in ein krystallinisches Jodid über, dessen Analysen bisher zu keinem eindeutigen Ergebnisse geführt haben, da für die angenommene Formel des Azafrins,  $C_{31}H_{42}O_6$ , die gefundenen Zahlen zwischen den für eine Aufnahme von drei und vier Atomen J berechneten liegen. Bei der Reduktion mit H und Platinmohr oder kolloidalem Pd geht das Azafrin in einen farblosen, öligen Körper über, der sich durch Oxydationsmittel nicht mehr in Azafrin zurückverwandeln läßt. Die bei seiner Elementaranalyse erhaltenen Werte lassen keinen Schluß auf die Anzahl der aufgenommenen Wasserstoffatome zu. Die früher für das Azafrin aufgestellte Formel  $C_{31}H_{42}O_6$  scheint unsicher, da bei der Schwerverbrennlichkeit des Azafrins und seiner Derivate die Elementaranalyse zu niedrige Werte für den Kohlenstoffgehalt gegeben haben kann. Bixin gibt mit J kein Anlagerungsprod., nimmt dagegen bei der Reduktion mit H und kolloidalem Pd Wasserstoff unter B. eines öligen Körpers auf. Es ist hiernach also eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Azafrin und Bixin vorhanden, wenn auch in dem Punkte der salzartigen Verbb. ein wesentlicher Unterschied bestehen bleibt.

*Verb. des Azafrins mit Ameisensäure*,  $C_{31}H_{42}O_5 \cdot CH_2O_2$ . Beim Kochen des Azafrins mit Ameisensäure. Grünschwarte Krusten, die beim Reiben Cantharidenglanz annehmen. — Die den stark gefärbten Salzen des Azafrins zugrunde liegende säurefreie Form hat sich nicht in reinem Zustande darstellen lassen. Die Salzsäureverb. gibt zwar mit Alkalien eine chlorfreie, farblose Substanz, die bereits mit verd. SS. farbige Salze bildet und sich nicht in eine für die Analyse brauchbare Form bringen läßt. Jedenfalls ist die den Salzen des Azafrins zugrunde liegende Base von Azafrin selbst verschieden. Vielleicht bestehen Beziehungen zu einem Umwandlungsprod. des Azafrins, das sich beim Kochen mit Eg. oder Dimethylanilin bildet, farblos ist und noch die Zus. des Azafrins besitzt. — *Verb.  $C_{31}H_{42}O_5$* . Beim Kochen des Azafrins mit Dimethylanilin. Hellgelbes, amorphes Pulver aus KOH mittels verd. HCl, l. in A. und Bzl., unl. in Lg. — *Jodid des Azafrins*. Aus dem Azafrin und J in Bzl. Fast schwarze Stäbchen aus Chlf.; F. 145° (Zers.), l. in Chlf. mit königsblauer Farbe, in A. mit violetter Farbe. Die Färbung der

alkoh. Lsg. verschwindet auf Zusatz von schwefeliger S. Beim Wegkochen der schwefeligen S. tritt sie wieder auf. Die alkoh. Lsg. gibt mit KOH ein farbloses K-Salz, das beim Ansäuern unter Rückbildung der ursprünglichen Färbung zerlegt wird. Gleichzeitig tritt Jodoformgeruch auf. Die B. von Jodoform tritt auch beim Verreiben mit wss. KOH auf. Die durch Wasserzusatz und von Jodoform abfiltrierte Lsg. gibt mit verd.  $H_2SO_4$  einen tiefvioletten, jodhaltigen Nd. Das *jodwasserstoffsaurer Salz des Azafrins* löst sich in alkoh. KOH gleichfalls mit gelber Farbe, diese Lsg. nimmt aber im Gegensatz zu der des Jodids beim Ansäuern eine schwachrote Färbung an. — *Reduktionsprod. des Azafrins* (C 74,11%, H 11,33%). Aus Azafrin in Eg. mittels H in Ggw. von Platinmohr oder in A. in Ggw. von kolloidalem Pd. Hellgelbes Öl, ll. außer in Lg.; ll. in verd. wss. Alkalien; färbt sich beim Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  schwarz. Bei der Dest. geht zwischen 220—400° ein anfangs leicht bewegliches, in den höheren Fraktionen dickflüssiger werdendes, farbloses Öl von pfefferminzartigem Geruch über. — Das *Methylazafrin* gibt in A mit H und kolloider Pd-Lsg. gleichfalls ein fast farbloses, zähflüssiges Reduktionsprod. (C 73,86%, H 11,26%). Auch Bixin und Methylbixin liefern, unter gleichen Bedingungen reduziert, zähflüssige Öle, die dem Reduktionsprod. des Azafrins ähnlich sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1653—60. 23/10. [24/8.]. Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chem.) SCHMIDT.

**Artur Bygdén, Über das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in organischen Siliciumverbindungen.** (Vgl. S. 540.) Die aus verschiedenen Siliciumkohlenwasserstoffen berechnete Atomrefraktion von Si hält sich für die rote Wasserstofflinie meist in den ziemlich engen Grenzen 7,0—7,7. Eine nähere Betrachtung zeigt indes spezifische Wrkkg. der einzelnen Alkyl- und Arylgruppen. Minimalwerte für  $H_\alpha$ , nämlich 7,09, bezw. 7,03, finden sich bei den besonders symmetrischen Verbb. Tetramethyl- und Tetraäthylsilican. Die Verlängerung eines dieser Alkyle mit einer bis mehreren  $CH_2$ -Gruppen hat eine allmähliche Steigerung der Atomrefraktion zur Folge. Die Substitution einer Methylgruppe durch Phenyl in Tetramethylsilican bewirkt eine relativ starke Vergrößerung der Refraktionszahl des Si von 7,09—7,67. Den für Hexamethylsilicoäthan,  $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$ , erhaltenen Zahlen nach zu urteilen, in denen Atomrefraktionen für  $H_\alpha$  von 8,46 erhalten wurden, scheint die direkte Si-Si-Bindung von einer bedeutenden Exaltation begleitet zu sein. Das Dispersionsvermögen des Si-Atoms in aliphatischen Siliciumkohlenwasserstoffen ist ziemlich konstant, im Mittel für  $H_\beta-H_\alpha = 0,19$ , für  $H_\gamma-H_\alpha = 0,30$ . Die Anwesenheit einer direkten Si-Si-Bindung oder eine Phenylgruppe erhöht die Dispersionsäquivalente. Cl-haltige Si-Verbb. geben geringere Refraktionsäquivalente für Si. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 243—52. 27/8. [Mai.] Experimentalfäktet b. Stockholm.) BYK.

**Samuel Smiles und Brojendra Nath Ghosh, Synthesen von Derivaten des 3-Oxy-(1)-thionaphthens.** Bei der Darst. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens (Journ. Chem. Soc. London 101. 572; C. 1912. II. 353) aus o-Thiolbenzoesäure und Acetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$  entsteht ein Nebenprod., das bei Anwendung von 2 1/2 Mol. Acetessigester allein erhalten wird; es ist *Methyl-(1)-thionaphthacumarin*,  $C_{12}H_8O_3S$  (I), bräunliche Prismen aus A., F. 164—165°, unl. in W., wl. in k. A., das auch

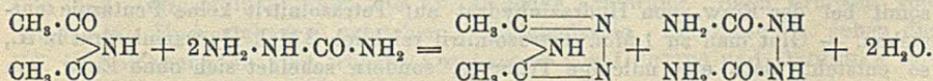


aus 3-Oxy-(1)-thionaphthen und Acetessigester in  $H_2SO_4$  bei 50—55° entsteht. — Während bei der Kondensation von Acetylaceton mit o-Thiolbenzoesäure durch

$\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $50^\circ$  unter Abspaltung der Acetylcyl wieder *3-Oxy-(1)-thionaphthen* entsteht, bleiben bei Anwendung von Dibenzoylmethan und Benzoylacetone die Benzoylgruppen erhalten. — *2,2-Dibenzoyl-3-oxy-(1)-thionaphthen*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (II.), aus 5 g *o*-Thiolbenzoesäure, in 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlämmt, und 8 g Dibenzoylmethan bei  $50^\circ$  in  $\frac{3}{4}$  Stdn., orangebraune Nadeln aus A., F.  $79^\circ$ . — *2-Benzoyl-3-oxy-(1)-thionaphthen*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  (III.), in gleicher Weise mittels 6 g Benzoylacetone dargestellt, orange Nadeln aus A., F.  $115^\circ$ , wl. in k. A., sd. W.;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. grünbraun. — Die Kondensation von *o*-Thiolbenzoesäure und Oxalessigester durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab ein Prod., orange Nadeln aus Eg., F.  $186\text{--}187^\circ$  (Zers.), dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1377—81. Sept. [16/8.] London. Univ. College.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan und Genevieve Violet Morrow, *Nichtaromatische Diazoniumsalze*. Teil IV. *Thiazol-2-diazoniumsalze*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 105. 435; C. 1914. I. 1437.) *2*-Aminothiazol läßt sich bei Ggw. von Sauerstoffsäuren, besonders geeignet ist  $20\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leicht diazotieren; aus der Diazoniumsalzlg. läßt sich *Thiazol-2-diazoniumchloroaurat*,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{AuCl}_4$ , als gelber, krystallinischer Nd., F.  $122^\circ$  (Zers.), fällen; das Perchlorat ist höchst explosiv. — *Thiazol-2-azo- $\beta$ -naphthol*, mittels alkoh.  $\beta$ -Naphthol erhalten, braunrote Tafeln aus Bzl., ll. in A., Ä., Chlf. — *Thiazol-2-azo- $\beta$ -naphthylamin*, blautrot, F.  $135\text{--}140^\circ$ , ll. in organischen Fl. — *Thiazol-2-azoacetylacetone*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , aus dem Diazoniumnitrat in W. und Acetylacetone; wird durch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in goldgelben Tafeln, F.  $120^\circ$ , unl. in W., ll. in A., Ä., gefällt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1291—96. Sept. [24/7.] Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.

Karl Brunner, *Eine neue Darstellungsweise von Triazolen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2671; C. 1914. II. 1299.) *Sekundäre Säureamide*, als deren Prototyp das Diacetamid gelten kann, reagieren mit Semicarbazid- u. Phenylhydrazinsalzen wie  $\beta$ -Diketone unter B. von Triazolderivaten. Der Vorgang bei der Einw. von Diacetamid auf ein Gemisch von salzsaurem Semicarbazid und Alkaliacetat ist folgender:



Die Rk. vollzieht sich langsam schon bei Zimmertemp., und die dabei durch B. von Hydrazodicarbonamid auftretende Trübung gibt ein Mittel zur Unterscheidung des Acetamids von Diacetamid, da das Monacetamid in Lsgg. bei Zimmertemp. auch nach wochenlangem Stehen keine wägbare Abscheidung gibt. — Durch Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Rk., die bei Zimmertemp. ca. 12 Tage braucht (Ausbeute bis  $73\%$  der Theorie), in 12 Stdn. zu Ende, jedoch wird dann die Ausbeute an Dimethyltriazol geringer, weil in der Wärme Diacetamid schneller hydrolysiert wird und die Semicarbazidsalze für sich schon unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid zerfallen. Die durch die Abscheidung von Hydrazodicarbonamid gegebene Unterscheidung von prim. und sek. Acetamid ist demnach beim Erwärmen nicht mehr brauchbar.

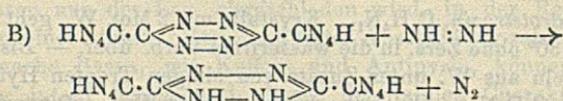
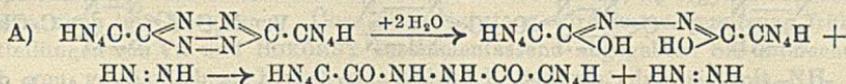
Experimentelles. Zur Darst. von Diacetamid erhitzt man 20 g Kaliumcyanat mit 56 g Essigsäureanhydrid u. 56 g trockenem Ä. 6 Stdn. auf dem Wasserbade, dest. den Ä. ab, erhitzt noch 2 Stdn., extrahiert mit Ä. u. fraktioniert; Ausbeute 16—17 g. — *Dimethyltriazol*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$ , entsteht durch 15-stdg. Erwärmen von 5 g Diacetamid mit 11 g salzsaurem Semicarbazid u. 13,5 g Natriumacetat in 100 g W. auf dem Wasserbade; Ausbeute  $52\%$  der Theorie. Weiße Krystalle (aus Ä.),

F. 143—143,5° (korr.). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3$ , weiße Krystalle (aus wss.  $\text{NH}_3$ ). —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ , kaum hygroskopische Krystalle, F. 199—200°. —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{HNO}_3$ , lange Blättchen, F. 126—127° (korr.), zers. sich bei 130° unter Gasentw. —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{AgNO}_3$ , dünne Blättchen, F. 222—223° (korr.) unter heftiger Gasentw. —  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3)_2\text{Hg}\cdot 2\text{HgCl}_2$ , aus freiem Dimethyltriazol u.  $\text{HgCl}_2$  in wss. Lsg.; krystallinisches, sandiges Pulver, F. 242—243°. —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot 4\text{HgCl}_2$ , aus Dimethyltriazolchlorhydrat oder -nitrat mit überschüss.  $\text{HgCl}_2$  in W.; mkr. Prismen (aus sd. W.), sintert bei 180°, F. 185°.

Diacetamid gibt in wss. Lsg. auch mit Hydrazinchlorhydrat u. Natriumacetat neben ein- und vielleicht mehrfach acetyliertem Hydrazin Dimethyltriazol, aber in mehr als 10-mal geringerer Ausbeute als mit Semicarbazidsalzen; freies Hydrazin liefert bei Zimmertemp. oder auf dem Wasserbade kein Dimethyltriazol. — Freies Semicarbazid setzt sich mit Diacetamid bei 100° ohne B. von Dimethyltriazol zum Teil in Acetylsemicarbazid u. Acetamid um. — Freies Phenylhydrazin wird durch Diacetamid ähnlich wie freies Hydrazin und Semicarbazid nur acetyliert; dagegen entsteht durch 15-stdg. Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Diacetamid und Natriumacetat in W. auf dem Wasserbade *Dimethyl-3,5-phenyl-1-triazol-1,2,4*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$ ; Nadeln (aus PAe.), F. 45—46°,  $\text{Kp}_{704}$  277,5°,  $\text{Kp}_{12}$  141—142°. — Pikrat, gelbe Körner, F. 154—155°. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ , farblose Blättchen, F. 219—220°. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{HgCl}_2$ , Kryställchen, F. 187—188°. — Mit  $\text{AuCl}_3$  gibt das Hydrochlorid eine krystallinisch werdende, mit  $\text{FeCl}_3$  und konz.  $\text{HCl}$  eine ölige Fällung. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe Nadeln, gibt das W. im Vakuum ab. — Acetamid gibt mit Acetylphenylhydrazin kein Dimethylphenyltriazol. (Monatshefte f. Chemie 36. 509—34. 28/8. [29/4.\*] Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

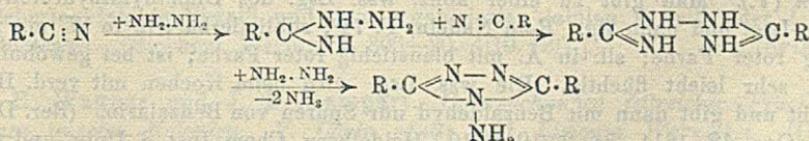
Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, *Die sogenannten Pentazolverbindungen von F. Lifschitz*. LIFSCHITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 410; C. 1915. I. 841) will durch die Einw. von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril die Synthese von Pentazolen erreicht haben. Da gegen die von LIFSCHITZ gegebene Auffassung der Rk. erhebliche Bedenken bestehen, sahen sich die Vff. veranlaßt, die Unterss. dieses Autors zu wiederholen. Hierbei ergab sich, daß alle seine Beobachtungen und die daraus gezogenen Folgerungen auf Irrtum beruhen, daß somit bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril keine Pentazole entstehen. — Gibt man zu 1 Mol. Tetrazolnitril reichlich 2 Mol. Hydrazinhydrat in A., so entsteht nicht eine milchige Trübung, sondern scheidet sich ohne Entw. von  $\text{NH}_3$  ein weißer Nd. aus, der in wss. Lsg. mit Benzaldehyd Benzalazin gibt und sich als das *Bishydrazinsalz des Bistetrazols* (I.) erweist. Die B. dieses Salzes ist durch eine Verunreinigung des angewandten Tetrazolnitrils durch Bistetrazol zu erklären, welch letzteres bei der Darst. des Nitrils nach OLIVERI-MANDALÀ und PASSALACQUA durch Einleiten von Cyan in wss. Stickstoffwasserstoffsäure infolge Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an das zunächst gebildete Nitril als Nebenprod. erhalten wird. Aus dem Filtrat des Bishydrazinsalzes scheidet sich beim Stehen noch etwas des gleichen Salzes ab. Beim Kochen des Filtrates erstarrt die Lsg. unter Entw. von  $\text{NH}_3$  allmählich zu einem gelben Krystallbrei, das nach LIFSCHITZ als das *Hydrazidin der Pentazidoessigsäure* aufzufassen ist, tatsächlich aber das *Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyldihydrotetrazins* (II.) ist. Beim Kochen dieses Salzes mit KOH spaltet sich Hydrazin, nicht Ammoniak, wie LIFSCHITZ angibt, ab, und es entsteht das *Dikaliumsalz des Ditrazyldihydrotetrazins*. Dieses gibt mit SS. das freie Dihydrotetrazin, das einfacher aus dem ursprünglichen Hydrazinsalz durch verd.  $\text{HCl}$  erhalten wird. Das *Ditetrazyldihydrotetrazin* entspricht dem *Pentazidoessigsäurehydrazid* von LIFSCHITZ; es liefert mit Hydrazinhydrat in W. das obige Bishydrazinsalz zurück. Gegen Alkalien ist das Dihydrotetrazin sehr beständig und wird anscheinend erst von schmelzendem KOH angegriffen. Beim

Kochen mit starker HCl zerfällt es unter B. von Hydrazinsalz, Tetrazol, Tetrazolcarbonsäure und CO<sub>2</sub>. Gibt man zu einer wss. Lsg. des Dinatriumsalzes des Ditetrazyldihydotetrazins NaNO<sub>2</sub> und säuert dann mit Eg. an, so scheidet sich das *Dinatriumsalz des Ditetrazyltetrazins* aus. Dieses Salz wird durch Mineralsäuren (verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nicht aber durch Essigsäure in das freie *Ditetrazyltetrazin* (III.) übergeführt. Die salpetrige S. wirkt hier nur als Oxydationsmittel; in der Tat läßt sich das gleiche Tetrazin aus dem Dihydrokörper auch durch Oxydation mittels Chromsäure in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewinnen. Demnach ist das sogenannte *Isonitrosopentazidoessigsäurehydrazid* von LIFSCHITZ das Ditetrazyltetrazin und das angebliche, aus der Isonitroverb. entstehende Triazolol das Na-Salz dieses Tetrazins. Kocht man die violette alkoh. Lsg. des Tetrazins mit konz. HCl, bis die Farbe in Goldgelb übergegangen ist, so scheiden sich goldgelbe Blättchen aus, die aber nicht, wie LIFSCHITZ behauptet, *Isonitrosopentazidoessigsäure*, sondern wieder das Dihydotetrazin sind. Beim Kochen des Tetrazins mit alkoh. HCl wird gleichzeitig Stickstoff entwickelt, und zwar auf 2 Mol. Tetrazin annähernd 1 Mol. Stickstoff. Auch beim Kochen mit stark verd. wss. HCl wird unter Stickstoffentw. das Dihydotetrazin zurückgebildet. Die Rk. dürfte nach folgendem Schema verlaufen:

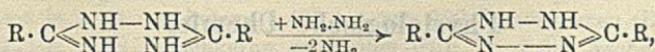


Mit den weiteren LIFSCHITZschen Verss.: Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Isonitrosopentazidoessigsäure, B. des Doppelsalzes des freien Pentazols mit oxalsaurem Silber, sowie Oxydation des Hydrazids zu Pentazidoessigsäure, haben sich die Vf. nicht beschäftigt, da es sich hierbei nach den bisherigen Verss. unmöglich um Pentazidoverb. handeln kann.

Für die B. des Bis-Diammoniumsalses des Ditetrazyldihydotetrazins aus Hydrazin und Tetrazolnitril geben die Vf. folgende Erklärung. Beim Erhitzen von Nitrilen mit Hydrazinhydrat entstehen N-Aminotriazole. Für diese Rk. geben die Vf. in Anlehnung an eine frühere Anschauung von CURTIUS und DEDICHEN folgendes Reaktionsschema:

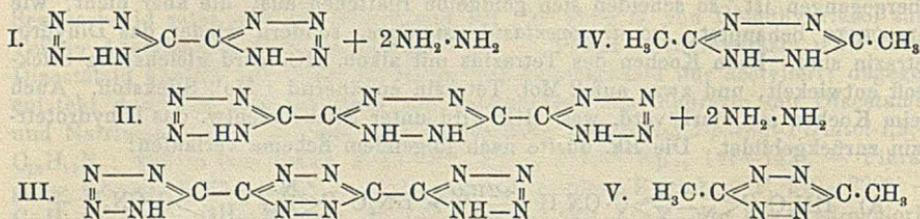


Nach dieser Auffassung wird man dabei auch die B. von Dihydotetrazinen zu erwarten haben:



wie solche nach den Unterss. von PINNER über die Einw. von Hydrazin auf Iminoäther aus Mono-, bzw. Dihydrazidinen entstehen. In diesem Sinne verläuft die Rk. in vorliegendem Falle. Daß auch andere Nitrile mit Hydrazinhydrat Dihydotetrazine liefern können, ergibt aus der Beobachtung von CURTIUS u. DEDICHEN, daß die wss. Lsg. des aus Acetonitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° erhaltenen Prod. sich beim Eindampfen an der Luft violett färbt. Das Auftreten

dieser Färbung ist nur durch die Oxydation des vorhandenen Dimethyldihydro-tetrazins zum entsprechenden Tetrazin zu erklären. Die Vf. haben nun das Verhalten des Acetonitrils gegen Hydrazin nochmals untersucht und gefunden, daß das Nitril von Hydrazinhydrat schon beim Kochen unter Rückfluß und B. des früher beschriebenen Dimethyl-N-aminotriazols neben Spuren eines isomeren Dihydro-tetrazins angegriffen wird. Wird dagegen das Nitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage gekocht, so entsteht, wenn auch in schlechter Ausbeute, ausschließlich *Dimethyldihydro-tetrazin* (IV.) Dieses läßt sich durch Oxydation mit salpetriger S. in das *Dimethyltetrazin* (V.) überführen, das bei der Reduktion mittels  $H_2S$  in wss. Lsg. die Dihydroverb. zurückliefert. Beim Erhitzen des Dimethyldihydro-tetrazins scheint das Dimethyl-N-aminotriazol zu entstehen.



*Bis-Diammoniumsalz des Bistetrazols* (I.). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 230°. — *Ditrazylidihydro-tetrazin*,  $C_4H_4N_{12}$ . Krystalle mit 2 Mol. W., geht beim Erwärmen im Vakuum auf 130° ohne Zers. in die wasserfreie Verb. über. — *Bisdiammoniumsalz* (II.). Gelbe Nadeln aus W. unter Zusatz von einigen Tropfen Hydrazinhydrat. — *Dikaliumsalz*,  $K_2 \cdot C_4H_2N_{12}$ . Hellgelbe Krystalle aus W. — *Ditrazyltetrazin* (III.). Sechseckige Blättchen oder große Nadeln von carminroter Farbe. — *Dinatriumsalz*,  $Na_2 \cdot C_4N_{12} + 2H_2O$ . Orangerote Krystalle; wird durch Essigsäure nicht zerlegt. — *Dimethyldihydro-tetrazin* (IV.). Beim Kochen von Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin unter Ammoniakentw. oder beim Einleiten von  $H_2S$  in die wss. Lsg. des Dimethyltetrazins. Krystalle mit 1 Mol. W.; zerfließt beim Erhitzen im Krystallwasser bei 100°; wird bei 14-tägigem Liegen im Vakuumexsiccator wasserfrei; die wasserfreie Verb. beginnt bei 90° sich rötlich zu färben, wird bei 110° hellrot und bei 130° wieder farblos, erweicht bei 178°, ist bei 181° geschmolzen und bildet endlich bei 188° eine klare, farblose Fl. Die Schmelze gibt mit  $HNO_2$  keine Rotfärbung mehr und besteht zweifellos aus Dimethyl-N-aminotriazol. — *Dimethyltetrazin* (V.). Man gibt zu einer konz. wss. Lsg. des Dimethyldihydro-tetrazins  $NaNO_2$ -Lsg. und dann Eg. Rote Nadeln, F. 74°; sublimierbar; ll. in W. mit gelbstichig roter Farbe; sl. in Ä. mit blautichig roter Farbe; ist bei gewöhnlicher Temp. sehr leicht flüchtig. Die wss. Lsg. wird beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entfärbt und gibt dann mit Benzaldehyd nur Spuren von Benzalazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1614—34. 23/10. [1/10.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ. und Cöln. Städt. Handels-Hochschule.)

SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

Arthur Meyer, *Die in den Zellen vorkommenden Eiweißkörper sind stets ergastische Stoffe*. Die Bedeutung des Begriffes „ergastische Stoffe“ wird Vf. später in einem Buche darlegen. Die Fette, Kohlenhydrate, die Harze und die äth. Öle sind ergastische Stoffe, d. h. sie beteiligen sich nicht direkt am Aufbau der Struktur der lebenden Substanz. Irgend welche Beweise für die Behauptung, daß die *Eiweißkörper* die wichtigsten Bausteine der lebenden Substanz sind, liegen nicht

vor. Es ist wahrscheinlicher, daß die Eiweißkörper ausschließlich ergastische Stoffe, Reservestoffe für die lebende Substanz sind, in welcher sie in einiger Menge gel. sind. Sicher stammen von ergastischen Gebilden der Zelle folgende Eiweißkörper her: Die *Albumine*: Serumalbumin, Eialbumin, Milchalbumin; die *Globuline*: Eierglobulin, Serumglobulin, Perkaglobulin, die Krystalline der Krystallinse des Auges, die Globuline aus den Aleuronkörnern der Samen. Ferner die Albuminoide: Glutin, Elastin, Fibrin, Spongin. Von Proteiden: Casein der Milch, Vitellin der Eidotter, Ichthulin der Fischeier usw. Auch die Nucleoproteide können als ergastische Stoffe angesehen werden. Zugunsten dieser Hypothese spricht u. a. die Tatsache, daß sich Eiweißkörper in allen Organen des *Protoplasmas* in Form von Krystallen ausscheiden können. Manchmal scheidet das Cytoplasma Eiweiß in gel. Zustände in den Vakuolen aus, so daß deren Zellsaft eiweißreich wird. Es gelang dem Vf., bei einer Phylloktaktusart das Eiweiß dadurch zur Krystallisation zu bringen, daß er die Gewebe in A. einlegte. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 373—79. 15/9. [17/7.]

SCHÖNFELD.

Oskar Loew, *Über eine labile Eiweißform und ihre Beziehung zum lebenden Protoplasma*. In vielen Pflanzenzellen findet sich ein sehr labiler Eiweißkörper gespeichert, gewöhnlich im Zellsaft, bei manchen Objekten, Spirogyren und Crassulaceen, auch im Cytoplasma. Über diese Substanz wird unter Benutzung früherer Mitteilungen von Vf. und BOKORNY zusammenfassend angegeben: Sie unterscheidet sich von gewöhnlichem Eiweiß hauptsächlich dadurch, daß sie mit  $\text{NH}_3$  und organischen Basen aus der Lsg. abgeschieden wird, in der Regel unter rascher Veränderung zu einer stabilen Verb. und unter Abscheidung zahlreicher sehr kleiner Granula. Schwache Basen, wie Kaffein und Antipyrin, können das Leben der Zellen tagelang intakt lassen und ebenso den labilen Charakter des fraglichen Eiweißkörpers; unter ihrer Einw. anfangs ausgeschiedene minimale Tröpfchen vereinigen sich allmählich zu ansehnlichen lichtbrechenden Tropfen bis zu  $30 \mu$  Durchmesser (*Kaffein-Proteosomen*), an denen u. Mk. jede Veränderung durch einwirkende Stoffe verfolgt werden kann. Die Koagulation besteht in Ausstoßung von W. und Unlöslichwerden, wobei eine mehr oder weniger Hohlräume enthaltende feste Kugel, eine Hohlkugel oder auch eine formlose M. entsteht. Solche Erscheinungen werden auch durch  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2$  herbeigeführt, während bei Einw. von  $\text{NH}_3$  ein Erstarren meist ohne B. von Hohlräumen eintritt. Gegen Farbstoffe verhält sich dieses labile Eiweiß wie lebendes Protoplasma, nach der durch Wärme, Ss., A. oder auch spontan eingetretenen Koagulation dagegen wie abgestorbenes. Auch andere Tatsachen beweisen den innigen Zusammenhang zwischen dem gespeicherten labilen Eiweiß und dem organisierten labilen Eiweiß oder lebenden Protoplasma. (Biochem. Ztschr. 71. 306—20. 4/10. [2/7.]

SPIEGEL.

H. Wagner und J. B. Lampart, *Untersuchungen fettreicher Früchte und Samen unserer Kolonien. V. Coula edulis und Limonia Warnekei*. (IV. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 29. 105; C. 1915. I. 682.) 1. *Coula edulis*. Der Baum ist im tropischen Ost- und Westafrika verbreitet; das Öl der Samen dient zu Speisewezcken. Das durchschnittliche Gewicht von 100 Nüssen (Durchmesser je 3—4 cm) betrug 1,463 kg, von 100 Samenkernen (Durchmesser je 2—3 cm) 433 g. Die Samenkerne enthielten (%): W. 8,32, Asche 1,23 mit 0,32  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Rohfaser 1,72, N 1,34, N-freie Extraktstoffe 49,90, Fett 30,48. Die Unters. des Fettes ergab: Hexabromidprobe, sowie Rkk. nach HALPHEN u. nach BAUDOUIN negativ, Rk. nach BELIER erst hellgelb, dann dunkelrot; D.<sup>25</sup> 0,9116, Refraktion bei 40° 51,2, SZ. 18,41, Säuregrad 32,87, VZ. 189,7, Jodzähl nach HÜBL 83,36, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,36, POLENSKESche Zahl 0,22; das Fett ist bei Zimmer-temp. fl. Der Phytosterin-gehalt betrug nach dem Digitoninverf. 0,16%. Die

Gesamtfettsäuren (selbst bei kühler Temp. fl.) ergaben: Neutralisationszahl 197,5, mittleres Mol.-Gew. 284,0, Jodzahl nach HÜBL 87,09, Refraktion bei 40° 39,4. Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (innere Jodzahl) war 89,5, die Refraktion bei 40° 39,3 (fast reine Ölsäure).

2. *Limonia Warneckei*. 100 Samen wogen 33,94 g. Es betrug (‰): W. 7,26, Asche 5,51 mit 0,85 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Rohfaser 6,75, N 2,6, N-freie Extraktstoffe 25,72, Fett 38,50. Die Unters. des Fettes ergab: Rk. nach HALPHEN negativ, nach BELLIER erst schokoladebraun, dann schwarz, nach BAUDOUIN hellbraun; Refraktion bei 40° 47,7, F. 32,4°, E. 21,5—21,0°, SZ. 4,13, Säuregrad 7,34, VZ. 188,8, Jodzahl nach HÜBL 75,2, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,55, POLENSKESche Zahl 0,55. Die Gesamtfettsäuren ergaben: Refraktion bei 40° 38,3, F. 44,3°, E. 38,5°, Neutralisationszahl 199,7, mittleres Mol.-Gew. 280,9, Jodzahl nach HÜBL 80,47. Die flüssigen Fettsäuren zeigten Refraktion bei 40° 41,0, Jodzahl nach HÜBL 94,88. Die festen Fettsäuren zeigten F. 62—62,3° (meist *Palmitinsäure*), ihre Pb-Salze zeigten F. 113,0°, E. 109,2°. Die nach BÖMER (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 153; C. 1914. I. 1461) untersuchten Glyceride zeigten F. 63,0° (unkorr.), ihre Fettsäuren F. 61,1° (unkorr.); Schmelzpunktdifferenz 1,9. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 30. 221—26. 15/9. [21/6.] Duisburg. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

Th. Bokorny, *Weitere Beiträge zur Frage der organischen Ernährung grüner Blütenpflanzen*. Verss. mit fleischfressenden Pflanzen (*Pinguicula*) gaben vorläufig keinen Erfolg. Dagegen konnte gezeigt werden, daß *Glycerin*, das früher schon als Stärkebildner für manche Pflanzen erkannt war, auch das Wachstum von Wirsingkohl begünstigt. Ferner wurde günstige Wrkg. von CH<sub>4</sub>O und *Methylal* bei Kohl, Getreidearten und Bohnen festgestellt, während bei einer Anzahl anderer Pflanzen die benutzten Konzentrationen schädigten. Es werden frühere Ergebnisse über die Vermehrung von Algen und ihre B. von Stärke unter dem Einflusse von Ss. der Fettreihe, von Glykokol, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Hydantoin, Urethan, Kreatin, Betain- und Neurinsalzen und die dabei hervortretenden Beziehungen zur chemischen Konstitution zusammengestellt und auf das Interesse derartiger Unterss. in physiologischer Beziehung (Brücke zwischen grünen Pflanzen und Pilzen) und in praktischer (Anbahnung des Verständnisses für die Vorteile eines guten Humusbodens) hingewiesen. (Biochem. Ztschr. 71. 321—64. 4/10. [10/7.]) SPIEGEL.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Studien zur Gerinnungsphysiologie. Einfluß von Alkalien und Säuren. Wirkung einiger Eiweißfällungsmittel. Eine neue Theorie des Gerinnungsvorganges*. Für die B. von Thrombin ist am besten neutrale oder bicarbonatalkalische Rk., während Ss. sie schon in kleinsten Dosen hemmen. Dagegen wird die Wrkg. des Thrombins, die Fibrinfällung, durch alkal. Rk. gehemmt, durch Zusatz von Ss. gefördert. Zeigte sich hierin eine Analogie zur Eiweißfällung, so ergab sich des weiteren, daß auch viele andere Eiweißfällungsmittel die Wrkg. des Thrombins fördern, so A. und Metallsalze. Daher wurde versucht, auch auf den Gerinnungsvorgang die Theorie auszudehnen, die E. HERZFELD (S. 618) für Löslichkeit und Fällung der Eiweißkörper aufgestellt hat. Es ließ sich zeigen, daß in der Tat durch gewisse Eiweißabbauprodukte, besonders Fibrinpepton, die Lösungsstabilität des Fibrinogens deutlich im Sinne der Gerinnungshinderung beeinflusst wird und daß durch Dialyse Fibrinogenlösungen und Oxalatplasmaen zur spontanen Gerinnung gebracht werden können. (Biochem. Ztschr. 71. 391—405. 4/10. [19/7.] Zürich. Chem. Lab. der Med. Klinik u. Hygiene-Institut der Univ.) SPIEGEL.

**W. von Moraczewski**, *Einfluß der Nahrung und der Bewegung auf den Blutzucker*. Bei mangelhafter Ernährung steigern Kohlenhydrate den Blutzucker vorübergehend, Eiweiß in geringerem Grade, aber dauernd. Bei Überernährung sind Kohlenhydrate ohne Einfluß, während Eiweiß und Fett eine unbedeutende, aber anhaltendere Wrkg. äußern. Bewegung erhöht den Blutzucker, bei Gesunden mehr bei Kohlenhydrat- und Gelatine-, als bei Fleisch- und Fettahrung. Bei Diabetikern und Individuen, die zu Glucosurie neigen, erfolgt die Erhöhung sowohl durch Nahrungs- als durch Bewegungseinflüsse leichter, hier wirkt Muskulararbeit auch bei Fettahrung deutlich steigend. — Die Toleranz für Zucker wird durch Muskulararbeit erhöht, so daß diese anscheinend sogar bei Diabetes, trotz der Erhöhung des Blutzuckers, zu Verminderung der Zuckerausscheidung führen kann. Sie bewirkte zugleich bei Kohlenhydrat-, Gelatine- und gemischter n. Kost ein Steigen der Harnsäureausfuhr, bei Fett- und Eiweißkost eher ein Sinken. Umgekehrt verhielt sich die  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung. Beim zur Glucosurie Neigenden trat dieser Einfluß der Arbeit auch noch bei Fettahrung hervor.

Experimentelles. Die Bestst. des Blutzuckers erfolgten nach BANG, aber unter Verwendung von 0,2 statt 0,1 ccm Blut und mit einer Diffusionsdauer von 1—2 Stdn., da  $\frac{1}{2}$  Stde. nicht immer ausreicht. (Biochem. Ztschr. 71. 268—88. 4/10. [30/6.] Zürich. Chem. Labor. der med. Klinik. — Karlsbad. Priv.-Labor. von Dr. J. FLASCHEN.) SPIEGEL.

**W. von Moraczewski**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Blutzucker*. Der betreffende Teil der in vorsteh. Ref. wiedergegebenen Unterss. wird mitgeteilt und erörtert. (Berl. klin. Wchschr. 52. 1038. 4/10.) SPIEGEL.

**A. A. Hymans van den Bergh und I. Snapper**, *Über anhepatische Gallenfarbstoffbildung*. Studien über Gallenfarbstoffbestimmungen in hämorrhagischen Exsudaten und traumatischen, sowie experimentellen blutigen Ergüssen hatten zu folgendem Ergebnis geführt: „Sobald beim Menschen Blut aus den Gefäßen heraustritt und sich zwischen den Gewebeelementen oder in eine Körperhöhle ergießt, findet an diesem Orte in kurzer Zeit eine lokale anhepatische Gallenfarbstoffbildung statt. (Vgl. Berl. klin. Wchschr. 51. Nr. 24 u. 25.) In einer Anzahl von Fällen wurde die Menge des gebildeten Bilirubins schätzungsweise bestimmt und gefunden, daß sie zuweilen beträchtlich höher sein kann, als die normalerweise in der Gallenblase vorhandene. Auch in der Milz konnte bei gewissen Krankheiten Gallenfarbstoffbildung nachgewiesen werden. In allen beobachteten Fällen zeigten sich zwischen Milzadernerum und peripherem Serum wesentliche Unterschiede, welche sich auf die Farbe, den Gehalt an gelöstem Hämoglobin, an Methämoglobin, an Bilirubin, an Hämatin und anderen Farbstoffen erstreckten. Da es auch Fälle von klinischer hämolytischer Anämie gibt, in denen in der Milz kein Blutzerfall mit Bilirubinbildung stattfindet, so sollte im Tierversuch festgestellt werden, ob bei experimenteller Blutvergiftung ebenfalls ein verschiedenes Verhalten nachweisbar sei. Zu den Verss. wurde Toluidindiamin und Phenylhydrazin gewählt. Bei Anwendung des ersteren konnte eine anhepatische Gallenfarbstoffbildung in der Milz entweder garnicht oder nur in geringem Maße nachgewiesen werden. Phenylhydrazineinspritzungen erzeugten nach kurzer Zeit eine intensive Blutzerstörung und eine starke lokale anhepatische Bilirubinbildung in der Milz. (Berl. klin. Wchschr. 52. 1081—86. 18/10. Groningen. Mediz. Klinik d. Reichs-Univ.) BORINSKI.

**Fritz Schanz**, *Die Wirkung des Lichtes auf die lebenden Organismen*. Betrachtungen über die Bedeutung des Einflusses von Licht auf Eiweißkörper (vgl. S. 420) für Tier- und Pflanzenleben und die organischen und anorganischen Kata-

lysatoren dieses Vorganges. Als neue Tatsachen sind anzuführen: 1. Chlorophyll wirkt auch für die Wrkg. des Lichtes auf Blutsrum katalysierend. — 2. Eine Reihe natürlicher Mineralwässer, darunter As- u. Fe-haltige, zeigten sich als negative Photokatalysatoren. (Biochem. Ztschr. 71. 406—14. 4/10. [29/7.] Dresden.)  
SPIEGEL.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Dirk Held**, *Versuche und Gedanken über die konservierende Wirkung der Benzoesäure*. Der wachstumhemmende Einfluß der Benzoesäure war für sämtliche untersuchten Bakterien der gleiche. Eine besondere Empfindlichkeit der Sporen gegenüber Benzoesäure besteht nicht. Die wachstumhemmende Dose beträgt für den üblichen Fleischextrakteptonagar 3‰. Von dieser Menge übt nur ein kleiner Teil die desinfizierende Wrkg. aus, der größte Teil (etwa  $\frac{4}{5}$ ) wird durch die Eiweißsubstanzen der Nährböden, die leicht S. binden, in unwirksame Verbb. übergeführt. Dieser Anteil der angewendeten Benzoesäure läßt sich darum teilweise oder ganz durch die entsprechende Menge anderer SS., die selbst nicht spezifisch desinfizierend wirksam zu sein brauchen, ersetzen. Benzoesäure eignet sich schlecht zur Konservierung von eiweißhaltigen, neutral reagierenden Substanzen; dagegen ausgezeichnet für eiweißarme, sauer reagierende Stoffe. Ihre desinfizierende Kraft beruht auf ihrer Lipoidlöslichkeit. Sie wirkt als nicht dissoziiertes Molekül. Die Benzoesäure vermag die Toxinbildung durch Bac. botulinus, und zwar entsprechend der angewandten Menge zu verringern. Stärkekleister und Appreturmasse mit 2‰ Benzoesäure versetzt, blieben während zwei Monaten haltbar, Citronensaft ließ sich schon mit 1‰ konservieren. (Arch. f. Hyg. 84. 289—334. [15/5.] Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)  
BORINSKI.

**E. Salkowski**, *Über die Verwertung des Blutes zur menschlichen Ernährung und das Verhalten des Formaldehyds im Organismus*. (Referat nach Berl. klin. Wchschr. s. S. 236.) Nachzutragen ist: Rinderblut hat annähernd gleichen Eiweißgehalt, wie bestes, fettfreies Rindfleisch, der auch entsprechend ausgenutzt wird. — Auskoagulierte Bluteiweiß hält sich in Chlf.-W. und 0,5%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. monatelang unverändert; das anhängende Chlf. ist leicht zu entfernen. Auch das unter Zusatz von CH<sub>2</sub>O durch Erhitzen als zusammenhängende M. koagulierte Blut hält sich lange. — Der CH<sub>2</sub>O-Gehalt ist kaum bedenklich. Ein Hund von 12 kg vertrug Zusatz von 0,6—1 g Formalin täglich zum Futter gut und ohne daß die Ausnutzung des Nahrungseiweiß gestört wurde; im Harn erschien nur ein minimaler Bruchteil des CH<sub>2</sub>O. — Das bei weitgehender Dest. des Harnes von mit Fleisch u. Fett oder Fleisch, Fett u. Reis gefütterten Hunden oder von Menschenharn unter Zusatz von 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene Destillat gibt mit J-Lsg. und NaOH CH<sub>3</sub>J. Die Substanz, die hierzu Anlaß gibt, kann nicht, oder wenigstens nicht immer, Oxymethylfurfurol sein; vermutlich ist sie wenigstens teilweise Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 71. 365—90. 4/10. [14/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.)  
SPIEGEL.

**J. Rühle**, *Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1914* (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 617; C. 1915. I. 97). Zusammenfassender Bericht über im Jahre 1914 erlassene Verordnungen und Gesetze für den Bereich der Nahrungsmittelkontrolle, unter besonderer Berücksichtigung der durch den Krieg für die Lebensmittelversorgung des deutschen Volkes geschaffenen Verhältnisse, sowie über wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gesamtgebiete der Nahrungsmittelchemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 397—401. 5/10. 405—8. 12/10. 416—19. 19/10. 431—32. 22/10. [3/9.]) RÜHLE.

F. H. van der Laan, *Das osmotische Gleichgewicht zwischen Blut, Milch und Galle*. Die bereits früher für Blut u. Milch festgestellte Übereinstimmung von  $\Delta$  (S. 550) besteht auch für die Galle. Infolge der großen Konstanz — der Einfluß pathologischer Zustände soll in einer späteren Mitteilung behandelt werden — ist die Best. von  $\Delta$  das sicherste und genaueste Mittel zur Ermittlung geringen Zusatzes von W. zur Milch. Jede Milch, deren E. höher liegt als  $-0,53^\circ$ , muß als gewässert bezeichnet werden. (Biochem. Ztschr. 71. 289—305. 4/10. [30/6.] Utrecht. Lab. d. Stadt f. Nahrungsmittelkontrolle.) SPIEGEL.

G. Maue, *Über die Gewinnung und Zusammensetzung von Fliederbeerwein aus der Provinz Schleswig-Holstein*. Infolge des bedeutenden Gehaltes an S. und Extraktivstoffen und des Mangels an Zucker des frisch gepreßten Fruchtsaftes (Früchte von *Sambucus nigra* L.) ist Anmischen mit zuckerhaltigem W. erforderlich; es wurden je 1 l Fruchtsaft mit 2 l Leitungswasser und 1000 g Zucker vergoren. Der erhaltene Wein ergab: D.<sup>15</sup> 0,9911, D.<sup>15</sup> des Destillates 0,9825; er enthielt g in 100 cem: A. 10,89, Extrakt gewogen 2,16, Mineralbestandteile 0,205, SO<sub>3</sub> 0,011, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,017, freie S. (als Äpfelsäure) 0,466, flüchtige S. (als Essigsäure) 0,107, nichtflüchtige S. (als Äpfelsäure) 0,346, Gesamtweinsäure nach HELENKE u. MÖSLINGER 0,045, Glycerin 0,630, Invertzucker 0,140, Saccharose 0,005. Der Farbstoff der Fliederbeeren verhält sich bei Anstellung der gebräuchlichen Rkk. wie Rotweinfarbstoff; Citronensäure konnte nach dem Barytverf. von SCHINDLER (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 5. 1053; C. 1902. II. 1016) in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 30. 231—34. 15/9. [9/7.] Kiel.) RÜHLE.

Hans Freund, *Das Nützliche und Schädliche im Kaffee unter besonderer Berücksichtigung des Thumverfahrens*. Allgemeine Betrachtungen über diesen Gegenstand unter besonderer, lobender Erwähnung des Thumverf. Die bei dem letzteren Verf. sich ergebende Waschflüssigkeit ist von unansehnlicher, graubrauner Farbe, beim Stehen stark absetzend. Im Liter waren enthalten: 3,874 g feste Stoffe, davon 2,096 g Schwebestoffe, 1,778 g gel. Stoffe, 3,172 g organische, 0,702 g anorganische Stoffe, 0,206 g Fett, 0,398 g Kaffein, Spuren von Gerbsäure; der Säuregrad betrug 3°. (Pharm. Zentralhalle 56. 343—48. 15/7. München.) DÜSTERBEHN.

R. Harcourt, *Die Backfähigkeit verschiedener Sorten Weizenmehl aus den westlichen Provinzen Canadas*. Angaben über Backverss. und die Eigenschaften des erhaltenen Brotes. Bei den 22 in den Jahren 1911—1914 untersuchten Mehlen schwankte der Gehalt an Kleber (feucht) von 35,97—44,20%, das Wasserabsorptionsvermögen von 63,2—77,1%. Zu jedem Laib Brot wurden 340 g Mehl verwendet; das Gewicht der einzelnen Laibe schwankte von 500—538 g. Das erhaltene Brot wurde hinsichtlich seiner Beschaffenheit, Farbe und sonstigem Äußeren mit Brot aus der besten Mehlsorte verglichen. Wurden dessen Eigenschaften = 100 gesetzt, so schwankten die Eigenschaften der Brote aus den anderen Mehlsorten bei Beschaffenheit von 80,0—105,0; bei Farbe von 90,0—104,0; bei sonstigem Äußeren von 80,0—105,0. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 821—22. 16/8. [26/2.\*]) RÜHLE.

Hugo Kühl, *Trockenmilchpräparate als Liebesgaben*. (Hygien. Rdsch. 25. 693—96. 1/10. — C. 1915. II. 1052.) BORINSKI.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Olaf Andersen**, *Über Avandurinfeldspat*. Es wurde eine Anzahl Avandurinfeldspäte untersucht (abgebildet werden Albite von der Fisher Hill Mine u. Oligoklase von Kragerö und Aamland). Die reflektierenden Lamellen sind immer nach einfachen Krystallformen angeordnet, von denen (112), (1 $\bar{1}$ 2), (150) und (1 $\bar{5}$ 0) bei allen Varietäten wiederkehren. Die ersten beiden Formen rufen das Aufleuchten auf (001), die letzten beiden auf (010) hervor. Häufig sind Lamellen auch nach (001), (010), (110) und (1 $\bar{1}$ 0), selten nach (0 $\bar{2}$ 1) u. (1 $\bar{1}$ 3) angeordnet. Die Ecken der Lamellen sind augenscheinlich auch bestimmt orientiert, doch ließen sich einfache kristallographische Beziehungen im allgemeinen nicht feststellen. Die reflektierenden Lamellen sind Hämatit und variieren nach Gestalt und Größe, indem sie sechs-, acht- oder zehneitigen, rhombischen, leistenartigen oder ganz unregelmäßigen Umriß aufweisen u. bis 3,5 mm Größe von submikroskopischer Winzigkeit an erreichen. Die Dicke der Lamellen schwankt zwischen 50 u. 500  $\mu\mu$ . Wegen der optischen Eigenschaften ist das Original einzusehen. Bei 1235° verschwinden die Lamellen, indem sie augenscheinlich mit dem anliegenden Feldspat zu dünnen Glashäutchen schmelzen. Bei erneutem, etwas geringerem Erhitzen erscheinen manche Lamellen wieder an derselben Stelle und in der ursprünglichen Gestalt. Bezüglich der Herkunft wird an homogenen Feldspat gedacht, der Eisenoxyde als feste Lsgg. enthielt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 351—91. Oktober. Geophys. Laboratory of Washington.)

ETZOLD.

**B. Brauns**, *Feueropal von Simav in Kleinasien*. Der Feueropal findet sich mit Tridymit in Hohlräumen eines Quarzporphyrs. Der neuerdings in den Handel gebrachte Opal besitzt angeblich einen geringen Gehalt an Pt (0,00012), Au (0,00007) und Ag (0,003). (Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. 1913. 3; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 139. 12/10. Ref. UHLIG.)

ETZOLD.

**Aarne Laitakari**, *Über ein Prehnitvorkommen in Helsingfors in Finnland*. Prehnit- oder Prehnitquarzgänge durchsetzen in der Stadt ein breccienartig zerbrochenes Amphibolitgestein. Das Salband der bis meterbreiten Gänge besteht aus grobem, radialstrahligem Prehnit, die Gangmitte aus Prehnit, Quarz oder Quarz mit Prehnit. D. 2,918. Die optische Orientierung ist  $a = \alpha$ ,  $b = \beta$ ,  $c = \gamma$ . Die Brechungsquotienten sind für Na-Licht  $\alpha = 1,6157$ ,  $\beta = 1,6243$ ,  $\gamma = 1,6454$ ,  $2V = 65^\circ 52'$ , Achsendispersion  $\rho > v$ .

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
43,91	23,80	0,95	0,09	26,83	Sp.	4,31	99,89.

(Geol. Fören. i Stockholm Förh. 36. 432—40; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 148. 12/10. Ref. GOLDSCHMIDT.)

ETZOLD.

**John Johnston**, *Druck als ein Faktor der Mineral- und Gesteinsbildung*. Vf. gibt die Resultate seiner Erwägungen und Schlußfolgerungen in folgenden Sätzen kurz wieder: „Es scheint, daß im allgemeinen die Wichtigkeit des Faktors Druck auf sogenannte physikalische Änderungen (z. B. F. einer reinen Substanz) überschätzt wurde gegenüber dem Einfluß auf chemische Änderungen (in mehrkomponentigen Systemen). Druckänderung hat im allgemeinen Änderung der Stabilitätsfelder in einem System zur Folge, wirkt also wie Temperaturänderung oder Änderung der Gesamtzusammensetzung, nur wird im Falle der Druckänderung der Einfluß nicht sehr groß sein, es sei denn, daß leichtflüchtige Stoffe vorhanden

sind, wobei sich die Konzentration einer oder mehrerer Komponenten merklich mit dem Drucke ändert. Dies ist nichts anderes als ein Beispiel für die allgemeine Regel, daß die Größe des Druckeinflusses auf ein System in der Hauptsache durch den Unterschied in der Kompressibilität der verschiedenen Phasen bedingt ist, u. um so größer wird, je größer dieser Unterschied ist. Demgemäß müssen wir bei der Diskussion der Krystallisationsverhältnisse eines komplexen magmatischen Systems den Druck so gut berücksichtigen, wie die Abkühlungsart. Druck-, als auch Temperaturänderungen können die Krystallisationsfolge, ja sogar den Charakter der Krystallisationen ändern, vorausgesetzt, daß nicht alle Löslichkeitskurven der verschiedenen festen Phasen in gleicher Weise durch die Bedingungsänderungen beeinflußt werden. (N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 89—108. 12/10. Geophys. Lab. of Washington.) ETZOLD.

M. Rózsa, *Über den chemischen Aufbau der Kaliumsalzablagerungen im Tertiär des Oberelsaß.* (Vgl. S. 555.) Jene möglichen Gleichgewichtszustände eintrocknender Laugen, welche zur Ausbildung des im Tertiär der Oberelsaß vorkommenden Kaliumsalzlagern führen konnten, bestätigen die bereits aus geologischen Gesichtspunkten aufgestellte Annahme, wonach im Wittelsheimer Becken *diskontinuierliche Eintrocknungsprozesse* solcher Laugengemische vor sich gegangen sind, die aus Fraktionen des Meerwassers, aus Restlaugen und aus Zuflüssen von Süßwasser und deszendenden Laugen entstanden sind. Bei der hierdurch erfolgten gänzlichen Eliminierung des *Kainits* und *Kieserits* schieden sich *Dolomitanhydrit*, *Steinsalz*, *Sylvin* u. *Carnallit* aus. Der letztere erlitt stellenweise eine sekundäre Umwandlung in Sylvin. Der periodische Wechsel von steinsalzreichen und sylvinreichen Gesteinen in den Schichtkomplexen der einzelnen Lagerteile wurde hauptsächlich durch die periodischen Temperaturveränderungen der eintrocknenden Laugen verursacht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 137—50. 19/10. [2/8.] Städt. chem. Lab. Budapest.) JUNG.

R. Brauns, *Vorkommen von Eisensulfiden in den Basalten des Niederrheins im Lichte der Untersuchungen von Allen, Crenshaw und Johnston.* Im Basalt ist Magnetkies bei weitem am häufigsten. Der Magnetkies, der als Einschluß im Basalt von Kupferkies, Molybdänglanz u. Quarz begleitet ist, wird als primär, aus dem Grundgebirge stammend, aufgefaßt. Anderer Magnetkies ist aus Eisenkies durch die Hitzewirkung des Basalts hervorgegangen (Pseudomorphosen von Magnetkies nach Schwefelkies). Die bei 574° liegende Umwandlungstemperatur von Schwefelkies in Magnetkies mußte also überschritten sein, dagegen dürfte F. des Magnetkieses nur selten erreicht worden sein. Schwefelkies ist sehr selten als Einschluß im Basalt, Markasit nicht bekannt. Außerdem finden sich Schwefelkieskrystalle als Neubildungen in u. um Einschlüsse des Basalts vom Finkenberg. Im Basalt vom Bühl im Habichtswald finden sich körniger Schwefelkies, ebensolcher Magnetkies, Magnetkiestropfen mit gediegen Eisen u. gediegen Eisen mit wenig Magnetkies. Hier ist jedenfalls der Magnetkies aus dem Schwefelkies, und aus dem Magnetkies durch Reduktion mittels des basaltischen Magmas das gediegene Eisen entstanden. (Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. in Bonn 1914. 13—14; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 137—38. 12/10. Ref. UHLIG.) ETZOLD.

Wilbur G. Foye, *Nepheleinsyenite von Haliburton County.* Unter Beifügung von Analysen werden die Gesteine des Gooderham- und des Crescentiakkolithen beschrieben. Die enge Verknüpfung von Granitpegmatit und Nepheleinsyenit läßt auf gleichzeitige Entstehung aus demselben granitischen Magma schließen. Vf. neigt zu der Annahme, daß der Nepheleinsyenit liefernde Magmateil nahe der Ober-

fläche lag u. die für jenes Gestein charakteristischen Bestandteile aus Kalksteinen erhielt. Rkk. zwischen Granitmagma und Kalksteinen können Na-haltige Lsgg. liefern. Daß solche Lsgg. tatsächlich entstanden sind, geht aus dem wechselnden Übertritt von Na in die Amphibolite hervor. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 413—36. Oktober. HARVARD Univ. Cambridge. Mass.) ETZOLD.

A. Fersmann, *Verbindungen variabler Zusammensetzung in der Erdkruste*. Außer Additionsprodd., Kolloiden, festen Lsgg. usw. weist Vf. besonders auf die *mutabilen Verbb.* (Trav. d. l. Soc. d. Natural. de St. Pétersbourg 43. 255; C. 1915. I. 326) hin. Bei Bewahrung ihrer Homogenität verändern sie sprunglos ihre Zus., besitzen demnach keine bestimmte stöchiometrische Formel, sind verhältnismäßig wenig stabil und gehen sukzessiv in bestimmte Mineralspezies über oder zerfallen in ein unhomogenes Aggregat. Sie entstehen besonders im Vegetationsboden, bei der Oxydation des Eisens (z. B. im Aktinolith, Biotit), der Gesteinsbleichung, Hydratisierung, Auslaugung usw. Im einfachsten Falle haben wir es bei ihnen mit festen Lsgg. zu tun, in anderen Fällen mit einem isomorphen Ersatz der Metalloxyde durch Hydroxyl. Des weiteren wird auf die künstliche Darst. der mutabilen Verbb. eingegangen. (Beil. z. d. Mater. z. Kenntnis d. geol. Baues d. Russ. Reichs, WERNADSKI-Festschrift 1914. 271—88; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 135. 12/10. Ref. DOSS.) ETZOLD.

F. Garrigon, *Die chlorjod-, brom-, schwefel- und metallhaltigen Wässer von Beaucens (Hochpyrenäen)*. Die Quellen von Beaucens entspringen aus devonistischem Kalkschiefer. Die Unters. des in der Nähe der Quellen befindlichen Minerals und des Salzurückstandes des W. aus der Trinkhalle und den Bädern auf spektralanalytischem Wege ergab die Ggw. von Pb, Zn, Sb, As, Sn u. Cu. Über weitere Bestandteile des Minerals und W. wird Vf. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 144—46. [9/8\*]) DÜSTERBEHN.

R. R. Ramsey, *Radioaktivität von Brunnenwasser*. Nach der von SCHMIDT angegebenen Schüttelmethode (Physikal. Ztschr. 6. 561; C. 1905. II. 1072) wurden die Radioaktivität des Wassers fließender Quellen und gegrabener oder gebohrter Brunnen untersucht und Verss. über die Genauigkeit dieser Methode und der von DUANE und LABORDE gegebenen Formel angestellt. Die Tabelle enthält Angaben über Wässer aus Ohio und Indiana. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 309—13. September. India Univ.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

E. Kohn-Abrest, *Anordnung zur schnellen Prüfung der gegen die schädlichen Gase gebrauchten Substanzen*. Das Gas wird aus einem Vorratsgefäß in eine evakuierte Kugel geleitet, in der sich hygroskopische Baumwolle im trocknen, nassen oder mit der betreffenden Lsg. imprägnierten Zustande befindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 310—13. 13/9. [6/9.]) BYK.

G. B. van Kampen, *Der Gehalt der Futtermittel an löslichen Kohlenhydraten als Maßstab für die Beurteilung der Qualität*. Nach Ansicht des Vfs. ist die Bestimmung der in W. l. Kohlenhydrate in Futtermitteln ein wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung der Qualität. Aus den im Original angeführten Analysen von Futtermitteln sind in der nachstehenden Tabelle diejenigen mit dem höchsten und niedrigsten Gehalt an Kohlenhydraten zusammengestellt:

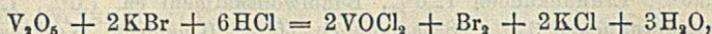
	Eiweiß	Fett	H <sub>2</sub> O	Asche	l. Kohlenhydrate
Cocoskuchen . . . .	19,5	11,7	12,7	5,1	12,6
	20,7	8,4	14,1	6,5	7,1
Erdnußkuchen . . . .	48,5	10,6	11,0	4,0	9,2
	44,9	11,3	11,8	3,8	6,5
Rapskuchen . . . .	—	—	10,4	—	8,9
	36,0	3,3	14,3	7,2	0,0 (Schimmel)
Baumwollsaatmehl . . . .	—	—	—	—	6,3
	45,2	7,6	8,4	5,8	5,6
Leinkuchen . . . .	35,8	8,0	9,8	5,0	4,1
	29,4	3,2	18,0	5,8	5,6 (Schimmel)
Sesamkuchen . . . .	—	—	—	—	1,0 „
	—	13,8	6,8	—	2,9
Palmkernkuchen . . . .	16,4	12,1	12,3	3,4	2,6
	17,0	10,8	13,1	3,9	2,3.

Für Futtermittel von bester Qualität ergibt sich folgender Zuckergehalt (ber. als Saccharose auf fettfreie organische Substanz): Cocoskuchen ca. 17,5%. Sojakuchen 13,0%, Erdnußkuchen 12,0%, Baumwollsaatmehl ca. 7,0%, Leinkuchen 5,0%, Palmkernkuchen 3,5%, Sesamkuchen 3,0%. (Chemisch Weekblad 12. 902 bis 910. 2/10. Landw. Versuchsstation Wageningen.) SCHÖNFELD.

Ed. Donath und A. Lang, *Zur Untersuchung des Graphits*. (Vgl. Stahl u. Eisen 34. 1757; C. 1915. I. 505.) Da gewisse Graphite von Obersteiermark an manchen Stellen noch ein etwas anthrazitisches Aussehen zeigen, haben Vff. 5 Graphite aus den Freiherrn MAYR VON MELNHOF'schen Graphitbergbauen (Obersteiermark) untersucht. Die für Anthrazit gegebenen Rkk., mit denen sich noch 1% Anthrazit nachweisen läßt, traten nicht ein; nur bei 2 der Proben ließ sich bei der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Schmelze B. von Sulfid nachweisen, während die übrigen Rkk. auch hier negativ waren. — Künstliche Graphite sind im Gegensatz zu natürlichen ganz oder fast ganz schwefelfrei. Weiter kann zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Graphit das verschiedene Verhalten gegen Lsgg. gewisser Farbstoffe (Adsorptionsfähigkeit) dienen. Blaue und rote Lackmuslsgg., Alkaliblaulsg. werden von natürlichen Graphiten entfärbt, p-Phenylendiaminlsg. braun gefärbt, während künstliche Graphite sich ganz oder nahezu indifferent verhalten; nur eine Probe elektrischen Graphites wirkte auf rote Lackmuslsg. in gerade noch bemerkbarer Weise, auf Alkaliblaulsg. jedoch ebenfalls nicht ein. (Stahl u. Eisen 35. 870—73. 26/8. Brünn. Chem. technol. Lab. I der deutsch. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Hugo Ditz und Friedrich Bardach, *Neue Methode zur jodometrischen Bestimmung des Vanadins*. Über das Verhalten des fünfwertigen und vierwertigen Vanadins zu den Halogenwasserstoffsäuren. Es wurde eine neue Methode zur jodometrischen Best. des Vanadins ausgearbeitet. Das zu 25 ccm gel. V wird mit 10 ccm einer 10%ig. KBr-Lsg. und 75 ccm konz. HCl versetzt und 5 Minuten bei gewöhnlicher Temp. einwirken gelassen. Nach der Verd. mit W. werden 20 ccm einer 5%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt, die Fl. aus dem Absorptionsgefäß hinübergedrückt und schließlich das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlsg. titriert. Um einen Einblick in die dem Verf. zugrundeliegenden Rkk. zu gewinnen, wurde die Einw. der Halogenwasserstoffsäuren auf V<sup>V</sup> und V<sup>IV</sup> (Vanadylverb.) studiert. V<sup>V</sup> wird durch konz. HCl bei gewöhnlicher Temp. nur in minimalen Mengen zu V<sup>IV</sup> unter Cl-Abspaltung reduziert. V<sup>V</sup> wird durch KBr u. konz. HCl unter bestimmten Mengen-, Konzentrations- und Zeitverhältnissen bei gewöhnlicher Temp. quantitativ zu V<sup>IV</sup>

reduziert;  $V^{IV}$  wird unter denselben Umständen nicht weiter reduziert. Bei Einw. verd. HJ (KJ + HCl) auf  $V^V$  bei gewöhnlicher Temp. und den für das Verf. maßgebenden Konzentrationsverhältnissen wird bei wiederholter Titration der nacheinander ausgeschiedenen Jodmengen oder bei wiederholter Ausschüttlung des freiwerdenden Jods insgesamt eine Jodabscheidung festgestellt, welche unter Umständen einer der dreiwertigen Stufe nahekommen oder diese auch überschreitenden Reduktion scheinbar entsprechen würde. Da die Vanadylverb. gegen verd. HJ unter gleichen Verhältnissen beständig ist, so kann bei der Einw. von HJ auf  $V^V$  die Vanadylstufe nicht als Zwischenprod. auftreten. Die Reduktion des  $V^V$  erfolgt demnach hierbei anscheinend direkt zu  $V^{III}$ , und zwar bis zu einem Gleichgewichtszustand, der durch Entfernung des Jods in der Richtung zur  $V^{III}$ -Stufe verschoben werden kann. Neben dieser Rk. erfolgt gleichzeitig eine Oxydation des gebildeten  $V^{III}$  durch den Luftsauerstoff, welcher Oxydationsprozeß anscheinend eine Beschleunigung der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Luftsauerstoff hervorruft. Der Mechanismus dieses Vorganges und die mögliche Beeinflussung desselben durch eine gleichzeitig erfolgende „Neutralisation“ von  $V^{III}$  u.  $V^V$  unter B. von  $V^{IV}$  muß noch durch Verss. klargelegt werden. Die Hauptrk. bei dem neuen Verf. verläuft nach der Gleichung:



wobei für den quantitativen Verlauf ein bestimmter Überschuß an S. und eine bestimmte Konzentration derselben erforderlich sind. Der Reduktionsvorgang verläuft auch bei Anwendung von  $H_2SO_4$  von bestimmter Konzentration und genügendem Überschuß quantitativ, HCl hat sich aber als vorteilhafter erwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 97—136. 19/10. [15/7.] Lab. f. chem. Technolog. anorg. Stoffe der Dtsch. Techn. Hochsch. Prag.)

JUNG.

**G. Fendler**, *Über den Methylalkoholnachweis nach Rinck* (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 28. 98; C. 1914. II. 849). Das Verf. ist nicht anwendbar, da es auch in methylalkoholfreiem A. Methylalkohol vortäuscht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 30. 228—30. 15/9. [14/7.] Berlin. Chem.-Abt. d. Medizinalamtes d. Stadt.)

RÜHLE.

**E. Spaeth**, *Über die Untersuchung von Backwaren (Brot, Kuchen) und über die hierzu empfohlenen Verfahren*. Vf. berichtet eingehend über die zum Nachweis der Ersatzstoffe in den Backwaren, besonders im Roggenbrot empfohlenen Verff. und über die bei diesen Unterss. bisher gewonnenen Erfahrungen. Auch wird die Herst., Zus. und Verwendungsart der wichtigsten Ersatzstoffe beschrieben, unter besonderer Berücksichtigung der in dem § 5 der Bundesratsverordnung vom 5. Januar (31. März) 1915 bei der Zubereitung des Roggenbrotes benannten Ersatzstoffe. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm Zentralhalle 56. 363—71. 22/7. 384—89. 29/7. 406—15. 5/8. 426—27. 12/8.) DÜSTERBEHN.

**A. Heiduschka und K. Heinich**, *Beitrag für die Beurteilung von Getreidemehlen*. Nach dem Verf. von RAMMSTEDT (vgl. S. 1058) über den Nachweis von Kleie in Mehl werden keine Zahlenwerte erhalten, die aber vielfach unerläßlich sind. Vf. empfehlen dazu folgendes Verf., das sich eng an die Stärkebest. nach C. J. LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- und Genußmittel 14. 205; C. 1907. II. 1272) anlehnt. Man verreibt 2,5 g Mehl fein mit 10 cem W., mischt mit 20 cem konz. HCl (D. 1,19) und läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. bedeckt stehen. Darauf wird, bei 2—3000 Umdrehungen in der Minute, 10 Minuten lang zentrifugiert, dann dekantiert und das Unl. durch ein gewogenes Filter (Durchmesser 11 cm) filtriert; man wäscht einmal

mit 5 ccm verd. HCl (25%ig) und zweimal mit je 10 ccm W., trocknet bei 100° und wägt. Die Unters. verschiedener Mehle bekannten Ausmahlungsgrades zeigt, daß sich enge Grenzen für die Menge der Schalenbestandteile nicht ziehen lassen; die erhaltenen Werte sind demnach für sich allein kaum zu gebrauchen, dienen aber neben den botanischen Untersuchungsergebnissen als gute Anhaltspunkte. 3 Roggenmehle zu 82% ausgemahlen ergaben im Mittel Schalenbestandteile 1,89, 2,92 und 3,19%, 3 andere zu mehr als 82% ausgemahlen im Mittel 5,14, 5,05 und 6,01%. 3 Weizenmehle (nach Wegnahme von 10% Auszug zu 80% ausgemahlen) ergaben im Mittel 0,96, 1,00 und 1,40%; 2 Kriegswizenbrotmehle (70% Weizen- u. 30% Roggenmehl) ergaben im Mittel 0,57 u. 1,37%. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Geußmittel 30. 226—28. 15/9. [8/8.]) RÜHLE.

**E. Feder**, *Die Beurteilung des Wassergehaltes von Wurstwaren*. (Vgl. D. SCHENK und H. BURMEISTER, Pharm. Zentralhalle 56. 147; C. 1915. I. 1388.) Die Beobachtungen und Schlußfolgerungen von SCHENK und BURMEISTER bezüglich des Wassergehaltes von frischen Wurstwaren stimmen mit neueren und bereits früher veröffentlichten Erfahrungen des Vfs. vollkommen überein; sie zeigen die unbedingte Notwendigkeit, gegen die geschilderten Mißbräuche in schärferer Weise vorzugehen, als dies bisher geschehen konnte. Um den groben Wässerungen von Fleischwaren Einhalt zu tun, wäre vielleicht den Metzgern zu untersagen, bei der Herst. der frischen Würste eine gewisse Höchstmenge an Wasserzusatz zu überschreiten. Bei Fleisch- und Leberwürsten dürfte die noch zuzulassende Höhe des Zusatzes etwa 6—8% betragen. (Pharm. Zentralhalle 56. 423—26. 12/8.) DÜSTERBEHN.

**H. Garner Bennett**, *Analyse von Gerbmitteln*. Antwort an Dr. Callan (S. 497). Es wird der Behauptung CALLANS widersprochen, daß die Probe nach STIASNY zur Prüfung auf vollständige Entgerbung nicht genau genug sei, insofern sie nicht 150 mg Gallussäure in 50 ccm Lsg. anzeige, welcher Betrag der höchste sei, der in einer entgerbten Lsg. möglicherweise, selbst nach dem Eindampfen zur Hälfte, noch vorhanden sein könne. Nach Vf. zeigen im Gegenteil Lsgg., die weniger als 0,3% Gallussäure oder Catechin enthalten, noch einen positiven Ausfall der STIASNYschen Probe. Ferner ist keinesfalls sicher, daß in entgerbten Filtraten nie mehr als 0,3% Gallussäure oder Catechin vorhanden wäre; dieser Betrag wird bei dem jetzigen offiziellen Verf. im Gegenteile häufig überschritten, besonders bei Babla, Lentisco und Gambir. Die offizielle Probe auf Entgerbung mit einer 1%ig. Gelatine- und 10%ig. Salzlsg. ist ausreichend genau. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 822. 16/8.) RÜHLE.

**W. F. Rittman** und **E. W. Dean**, *Analytische Destillation von Petroleum. II*. (I. Mitteilung, vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 185; C. 1915. I. 1236.) Experimenteller Vergleich der verschiedensten Modelle von Destillationskolben und Fraktionieraufsätzen. Die besten Resultate wurden erzielt mit einem HEMPELschen Kolben von 300 ccm Fassungsvermögen, dessen Kolbenhöhe 3,5 Zoll, Halslänge 8 Zoll und Halsweite 1 Zoll betrug. Das Ansatzrohr von 6 Zoll Länge war in einer Höhe von 6 Zoll im Halse angeschmolzen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 754—60. Sept. [26/6.] Pittsburgh. Chem. Lab. d. Petroleumabt. d. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

**Herm. Mix**, *Unterscheidung von Benzin und Benzol*. DIETERICH (Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. in Helfenberg i. S.; vergl. Ztschr. d. Mitteleurop. Motorwagenver. 1915. Heft 9) hat zur Unterscheidung von Bzn. und Bzl. *Dacorubin*, ein reines, rotes, aus *sumatranischem Drachenblut* hergestelltes Harz empfohlen,

welches mit Bzn. keine Rk., mit Bzl. dagegen (schon bei Spuren) eine prachtvoll rote Farbe gibt. Für die Praxis wird *Dracorubinpapier*, ein dunkelrotes, lackartiges Papier (hergestellt durch Tränken von Filtrierpapier mit einer Lsg. des Dracorubins in Bzl.) in den Handel gebracht. Dieses eignet sich vorzüglich zur Unterscheidung von Bzn. und Bzl., zum Nachweis von Bzl. in Bzn., zur Prüfung des Raffinationsgrades von Bzn.; auch annähernde quantitative Bestst. lassen sich ausführen. Folgende Tabelle zeigt das Verh. des Papiers nach DIETERICH:

Geprüfte Fl.	Aussehen, Farbe der Fl. nach kalter Behandlung mit Dracorubinpapier	Aussehen, Farbe des verwendeten und wieder getrockneten Dracorubinpapiers
Normalbenzin . . . . .	farblos; in sehr dicker Schicht schwach rosa schimmernd	dunkelrot, etwas matter
Reinbenzol . . . . .	dunkelblutrot	matt ziegelrot, dunkel marmoriert
Benzol 90% . . . . .	"	matt ziegelrot, dunkel marmoriert
Aceton . . . . .	"	rosa
Äther 0,720 . . . . .	dunkelrot, heller als Bzl.	rosa, matt
" 0,725 . . . . .	" " " "	matt, hellrot (Gehalt an Ä.!)
Alkohol 96% . . . . .	dunkelrot, dunkler als Bzl., heller als Motorspirit	rosa
" 100% . . . . .	tief dunkelrot, dunkler als Bzl., heller als Motorspirit	"
Motorspirit 95% denaturiert	tief dunkelrot, dunkler als Bzl.	ganz hellrosa
Brennspirit, denaturiert	dunkelrot, bedeutend dunkler als Bzl.	rosa
Weingeist 90% . . . . .	dunkelrot, dunkler als Bzl., heller als Motorspirit	"
" verd. (15 W. + 85 Weingeist)	dunkelrot, dunkler als Bzl., heller als Motorspirit	sehr hellrot mit bläulichem Schimmer
Weingeist, verd. (30 W. + 70 Weingeist)	dunkelrot, heller als Bzl.	hellrot mit bläulichem Schimmer
Methylalkohol . . . . .	dunkelrot, etwas heller als Bzl.	rosa
Amylalkohol . . . . .	dunkelrot, etwas heller als Bzl., dunkler als Methylalkohol	fast weiß mit roten Rändern (von mangelhafter Verdunstung)
Chloroform . . . . .	tief dunkelrot, dunkler als Bzl., wie Motorspirit 95%	rosa
Essigäther . . . . .	dunkelrot wie Bzl.	"
Olefine, Amylen . . . . .	rot mit bräunlichem Schimmer	fast farblos mit violetter Schimmer
(Pseudo-)Butylen . . . . .	fast ganz farblos	unverändert, etwas matter
(Iso-)Butylen . . . . .	ganz schwache Rosafärbung	" " "
Trimethyläthylen . . . . .	gelb mit bräunlichem Stich	blauviolett, heller
Paraffine, Pentan . . . . .	gelbrosa	unverändert, etwas matter
Hexan . . . . .	ganz schwacher Rosaschimmer	" " "
Heptan . . . . .	ganz farblos	" " "
Paraffinöl . . . . .	farblos	dunkelrot
Petroleum . . . . .	schwach gelblich	"
Schwefelkohlenstoff . . . . .	dunkelrot, heller als Bzl.	rot, nicht marmoriert

Geprüfte Fl.	Aussehen, Farbe der Fl. nach kalter Behandlung mit Dracorubinpapier	Aussehen, Farbe des verwendeten und wieder getrockneten Dracorubinpapiers
Terpentinöl, amerikanisch . . . . . }	braungelb.	hellbraunrot mit bläulichem Schimmer
Terpentinöl, deutsch {	rötlichbraun	weißgelb, Farbstoff gänzlich ausgezogen
„ französisch	hellgelb	unverändert dunkelrot
Tetrachlorkohlenstoff	braungelb, trübe, später Nd.	matt, violettrot
Toluol . . . . . }	dunkelgelbbraun (deutlich braun), dunkler als Xylol, heller als Bzl.	ziegelrot, mit dunkelroten, weit auseinander liegenden, charakteristischen Harzsprenkeln
Xylol . . . . . }	dunkelgelbbraun (deutlich braun), heller als Bzl.	hellbraun, sonst wie Toluol

*Motorbetriebsstoffe* können entsprechend obiger Tabelle beurteilt werden. Die Resultate sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Je ungefärbter der Betriebsstoff bei der Dracorubinpapierprobe bleibt, um so besser und reiner ist das betreffende Bzn.; je blutroter der Betriebsstoff wird, um so besser ist das betreffende Bzl., um so stärker und wasserärmer der betreffende Motorspiritus. (Kolloid-Zeitschrift 17. 7—9. Juli. [9/7.] Helfenberg.) GROSCHUFF.

**A. Heiduschka**, *Zur Sichtbarmachung von Fingerabdrücken am Tatort*. Vf. empfiehlt neben den bisherigen Mitteln die Anwendung von Joddämpfen, die sich namentlich zum Absuchen größerer Flächen auf Fingerabdrücke sehr gut eignen. Es wird ein kleiner und handlicher App. beschrieben, der das Arbeiten mit Joddämpfen ohne Belästigung des Untersuchenden ermöglicht; zu beziehen von J. u. M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin N 39, Chausseestr. 92 und München, Pettenkofferstr. 10b. (Deutsche Strafrechtszeitung 2. 330—32. Juli-August. München. Sep. v. Vf. 15/9.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**H. Grossmann**, *Die chemische Industrie Englands und der Krieg*. III. (Vgl. Chem.-Ztg. 39. 209; C. 1915. I. 859.) Abhandlung über den Einfluß, den der Krieg auf die äußere und innere Entw. der chemischen Industrie in England ausgeübt hat. (Chem.-Ztg. 39. 761—64. 9/10.) JUNG.

**Henry Le Chatelier** und **Jules Lemoine**, *Über die Heterogenität der Stahlsorten*. Der Perlit, d. h. der C-reiche Bestandteil des Stahls, ist in der M. ungleich verteilt, wobei bei Ggw. von P der C sich hauptsächlich in dem P-haltigen Fe ansammelt. Zum Nachweis des P u. damit indirekt von C geben Vf. das folgende Reagens an: 100 ccm Methylalkohol, 18 ccm W., 2 ccm konzentrierte HCl, 1 g krystallisiertes Kupferchlorid, 4 g krystallisiertes Magnesiumchlorid. Bei Behandlung der polierten Probe erscheinen dunkle Streifen von Cu oder einer Cu-Verb. an den P-ärmsten Stellen. Macht man die Stahlprobe zur Anode, so kann man die Streifen noch deutlicher machen, da sich dann auf den P-reichen Stellen überhaupt kein Cu niederschlägt. Die Wirksamkeit des Reagens hängt hauptsächlich von dem Verhältnis von W. und Methylalkohol ab. Vf. geben die Photographien einiger in der beschriebenen Weise angeätzten Proben. Auch andere

Bestandteile des Stahls wie Si, Mn, Ni, Cr verändern die Aufnahmefähigkeit der Oberfläche für das niedergeschlagene Cu u. können daher mit dem Reagens nachgewiesen werden. Die so nachgewiesene streifige Struktur des Stahls ist natürlich in technischer Beziehung ein Mangel, wenn sie bis zu einem gewissen Grade auch bei guten Stahlqualitäten vorkommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 373—78. 27/9.) BYK.

**Josef Roubinek**, *Krystallisation in Bewegung und deren Anwendung bei der Nachproduktenarbeit in Zuckerfabriken*. Umfangreicher Bericht über in den Jahren 1911—1914 angestellte Verss. im Großbetriebe über die Einführung der neuzeitlichen Entzuckerungsverf. nach den Grundsätzen CLAASSENS (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 807; C. 1915. I. 27) in die Fabrikspraxis und über daraus für die Zuckerfabrikspraxis zu ziehende Schlüsse. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 1—23. Oktober. Dobrovic. Zuckerfabrik.) RÜHLE.

**H. Friedrich**, *Melassekohle als Ersatz für Blutkohle*. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 23.—27. Oktober [Juni]. Prag. — C. 1915. II. 814.) RÜHLE.

**P. Rohland**, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte. IV.* (III. vgl. S. 104.) Es wird näher auf die Bemühungen, industrielle Abfallprodd. zu verwenden, eingegangen und daran anschließend auf die Verwendung von Ersatzstoffen bei Herst. von Gespinnstfasern, Papier, Kohle (Rot- und Braunkohle durch trockene Dest. des Holzes der Hopfenrebe) und Korken. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 273—78. 30/9. [29/8.] Stuttgart.) RÜHLE.

**P. M. Grempe**, *Fettgewinnung aus Abwasserschlämme für die Seifenindustrie*. Angaben über die Fettgewinnung aus dem Fettschlamm der Abwässer und über die wirtschaftliche Bedeutung des Verf. (Seifensieder-Ztg. 42. 846—47. 6/10. 867 bis 868. 13/10.) SCHÖNFELD.

## Patente.

Kl. 12p. Nr. 287993 vom 7/10. 1913. [13/10. 1915].

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Verbindungen aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, ihren Derivaten, Homologen und Analogon*. Es ist gefunden worden, daß man die unangenehmen Nebenwrkgg. der Phenylchinolincarbonsäure u. ihrer Derivate — nämlich den bitteren Geschmack und die Reizwrk. auf den Magen — beseitigen kann, wenn man sie in Tanninverb. überführt. Die Tannate besitzen die Eigenschaften der Ausgangsstoffe sowohl bezüglich der Beeinflussung der Harnsäureausscheidung als auch der entzündungswidrigen, schmerzstillenden Wrk. Die Herst. der Tanninverb. geschieht, je nachdem noch eine freie Carboxyl- oder Hydroxylgruppe vorhanden ist oder nicht, indem man im ersten Falle eine verd. Lsg. des Körpers in Alkali, im letzteren eine solche in SS. nacheinander mit einer Lsg. von Tannin und verd. Essigsäure, bzw. Lsg. von essigsäurem Natrium vermischt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Tanninmenge genügend groß ist und in hinreichender Verdünnung gearbeitet wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, 2-Oxyphenylchinolin-4-carbonsäure, 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureäthylester und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid. Die Prodd. bilden wenig ge-

färbte (fast weiße bis blaß graugelbliche oder rötliche) feine Pulver, die bisher nicht krystallisiert erhalten worden sind. In W. und verd. SS. unl.; zerfallen bei längerem Stehen mit SS.

**Kl. 12q. Nr. 287960** vom 25/10. 1913. [13/10. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diacylderivaten der Brenzcatechin-o-carbonsäure und ihrer Kernhomologen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man die entfiebernde Wrkg. der Brenzcatechin-o-carbonsäure und ihrer Kernhomologen dadurch erheblich verstärken kann, daß man diese SS. nach den üblichen Methoden mit organischen SS. verestert. Bei klinischen Verss. mit den Prodd. zeigte sich, daß Patienten, die beispielsweise mit Diacetylbrenzcatechin-o-carbonsäure behandelt worden waren, 10—30 Stdn. lang fieberfrei blieben. Das Verf. zur Darst. der Prodd. besteht darin, daß man die Brenzcatechin-o-carbonsäure oder ihre Kernhomologen, wie z. B. die Homobrenzcatechin-o-carbonsäure, mit acylierenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Propionylchlorid, Propionsäureanhydrid, Acetylglykolsäurechlorid u. andere, behandelt. — *Diacetylbrenzcatechin-o-carbonsäure* schm. bei 148—150°. Die aus Brenzcatechin-o-carbonsäure mit Dimethylanilin und *Acetylglykolsäurechlorid*, Kp.<sub>14</sub> 58°, dargestellte Diacylverb. schm. bei 144—145°; in A. und Eg. ll., wl. in Bzl. — *Dipropionylbrenzcatechin-o-carbonsäure* schm. bei 95°. — *Diacetylhomobrenzcatechin-o-carbonsäure* schm. bei 154—155°.

**Kl. 12q. Nr. 287994** vom 17/12. 1913. [13/10. 1915].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik,** Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von N-substituierten 4,4'-Diaminodiarlythioketonen und deren Derivaten.* Man kann N-substituierte 4,4'-Diaminodiarlythioketone, sowie deren Derivate leicht aus den entsprechenden Diarilmethanen erhalten, wenn man diese mit Polysulfiden erhitzt. Das aus 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium dargestellte 4,4'-Tetramethyldiaminothiobenzophenon schm. bei 202—204°. Das symmetrische 4,4'-Dimethyldiamino-3,3'-dimethylthiobenzophenon bildet ein rotes Krystallpulver, F. 189°.

**Kl. 38h. Nr. 288318** vom 8/12. 1914. [23/10. 1915].

**Karl Kieser,** Beuel a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Kälteschutzmittels,* dadurch gekennzeichnet, daß auf Holzwolle bei gewöhnlicher Temp. feste Kohlenwasserstoffe oder andere wasserabstoßende Substanzen in Pulverform aufgestäubt und diese durch Erhitzen der Holzwolle über den Schmelzpunkt der aufgestäubten Stoffe auf der Oberfläche der Holzwolle in dünner Schicht verteilt werden.

**Kl. 39b. 288532** vom 29/11. 1914. [5/11. 1915].

**Nicolaus Reif,** Hannover, *Verfahren und Apparat zur Herstellung plastischer Massen aus Faserstoffen und Bindemitteln, die durch Einwirkung von Schwefel, Chlorschwefel oder Salpetersäure auf Öle, Teere o. dgl. erhalten werden.* Es werden die zu mischenden Komponenten der Bindemittel oder die Mischung selbst zunächst so temperiert, daß eine Rk. gegebenenfalls nach erfolgter Mischung nicht stattfindet, worauf die Mischung im weiteren Verlauf des Arbeitsprozesses bei kontinuierlichem Zu- und Abfluß schnell auf die Reaktionstemp. gebracht und vor dem Erstarren zerstäubt wird.

**Kl. 40a. Nr. 288477** vom 10/4. 1912. [3/11. 1915].

**Giovanni Fusina,** Genua, Italien, *Verfahren und Vorrichtung zum Entschwefeln von Schwefelerzen,* dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennung des in den Erzen

enthaltenen Schwefels unter abwechselndem Hindurchschicken der Verbrennungsluft in der einen oder anderen Richtung erfolgt.

**Kl. 40a. Nr. 288533** vom 12/11. 1913. [1/11. 1915].

**Joseph Rosenthal**, Berlin, *Verfahren zum Entzinnen von Weißblechabfällen mittels Sauerstoffsäuren des Schwefels*. Das Verf. beruht auf der Fähigkeit konz. Schwefelsauerstoffsäuren, das Eisen zu passivieren und somit nicht anzugreifen. Gegenteiliges tritt bekanntlich bei starker Verdünnung ein. Das Zinn zeigt beim Lösen in Schwefelsauerstoffsäuren gerade umgekehrtes Verhalten.

**Kl. 48b. Nr. 288518** vom 26/8. 1914. [4/11. 1915].

**William Ewart Watkins**, New York, *Verfahren, Metalle mit einer Schicht eines anderen Metalles zu überziehen, welches eine geringe Affinität zum Sauerstoff u. dgl. besitzt*, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst das zu überziehende Metall eine gleichmäßige Schicht fein verteilter Oxydverb. des Überzugsmetalles in homogener Suspension in einem Schweröl erhält und das Metall mit dem Überzug annähernd bis auf die Schweißtemp. des Überzugsmetalles erhitzt werden, wodurch eine Schicht des Überzugsmetalles auf der Unterlage mit einer zweiten noch darüber befindlichen Schicht des Metalloxyds entsteht.

**Kl. 53c. Nr. 288380** vom 8/10. 1914. [1/11. 1915].

**Wilhelm Herlth**, Eisenberg, S.-A., *Verfahren zum Frischhalten von Wurstwaren* durch Überziehen mit Rindertalg, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herst. eines harten und doch biegsamen und geschmeidigen Überzuges dem Rindertalg *Cardamomen* zugesetzt werden.

**Kl. 53h. Nr. 288209** vom 4/3. 1914. [21/10. 1915].

**Ludwig Bernegau**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung von Speisepalmöl* für die Zwecke der Margarinefabrikation. Aus dem Fruchtfleisch der frischen Ölpalmenfrucht werden die schwer verdaulichen Fettsäuren, der braunschwarze Farbstoff und das Fruchtwasser durch Kochen mit Spiritus im Vakuum entfernt und dann das Speisepalmöl ausgepreßt.

**Kl. 55b. Nr. 288018** vom 25/3. 1915. [14/10. 1915].

**A. S. Cellulosepatenter**, Torderöd, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder anderem Rohmaterial unter Erwärmung des Holzes vor dem eigentlichen Kochprozeß mit Hilfe einer außerhalb des Kochers erwärmten Kochflüssigkeit*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine entsprechende Menge Kochflüssigkeit durch das Holz hindurchströmen läßt, bevor die eigentliche Kochung vor sich geht.

**Kl. 55b. Nr. 288019** vom 14/12. 1913. [16/10. 1915].

**Walter K. Freeman**, Oscawana, V. St. A., *Verfahren und Anlage zur Gewinnung von Faserstoff aus Holz oder anderen pflanzlichen Stoffen durch Alkalilauge unter gleichzeitiger Abdestillierung der flüchtigen Stoffe*. Das Kochen mit Alkali in Ggw. von Wasserstoff wird unter Druck vorgenommen.

**Kl. 55c. Nr. 288106** vom 20/2. 1915. [18/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283751; C. 1915. I. 1104.)

**Ernst Altmann**, Heidenau, Bez. Dresden, *Verfahren zum Leimen von Papier*, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu verwendenden Talkum Soda beigemischt wird.