

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 2.

15. Juli

## Apparate.

Paul Engler, *Neuer Gasbrenner*. Es wird ein Brenner beschrieben, bei welchem durch einfache Drehung des gleichzeitig als Hahn dienenden Gasströmungsrohres ohne besondere Luftregulierung blaue Heizflamme, weiße Leuchtlampe und die dazwischen liegenden Übergänge bis zur Mikroflamme erzielt werden können. Über die Einzelheiten vgl. das Original. — Der Brenner ist zu beziehen von ROB. MUENCKE, Berlin NW. (Chem.-Ztg. 32. 519. 27/5.) BLOCH.

Gustav Kolbe, *Vorlage für die Vakuumdestillation*. Für die Vakuumdest. sind App. zu vermeiden, bei welchen Vorstoß u. Vorlage durch einen Hahn voneinander abgesperrt werden. Der Vf. verwendet statt des Hahnes ein LOTHAR MEYERSches Stöpselventil (vergl. Fig. 1) mit festem Glasstab statt Glasrohr u. eine veränderte Saugstutzenanordnung, bei welcher keine Spuren des Destillats mit hochgerissen werden. Um Druckschwankungen möglichst zu vermeiden, wird die Vorlage mit einer zweiten Luftpumpe vorevakuiert, wobei der Schlauch an das Schwanzende des Hahnes angeschlossen wird und durch die unter dem Kork der Vorlage befindliche seitliche Öffnung (Luftloch) die Luft absaugt. Der Hahn dient auch zum Einlassen der Luft beim Auswechseln der Vorlage. — Zum luftdichten Abschluß von Korken in Vakuumapp. verwendet der Vf. Kappen aus Patentgummi, welche vor dem Aufstecken der Kork auf die Rohrenden übergeschoben werden. — Der App. wird in besonders vorteilhafter Form von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach angefertigt. (Chem.-Ztg. 32. 487. 16/5.) BLOCH.

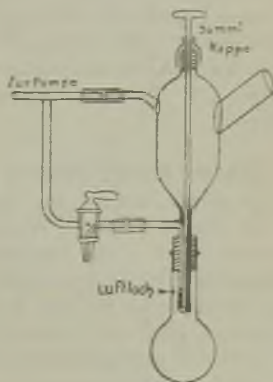


Fig. 1.

Wilhelm Steinkopf, *Über Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume*. Der Vf. berichtet über Verss., durch Herabsetzen des Druckes die Temperatur des Wasserdampfes zu erniedrigen. Diese Art des Arbeitens dürfte vielfach mit Erfolg anzuwenden sein bei Körpern, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, aber von Wasserdampf höherer Temperatur angegriffen werden, oder zur Trennung an und für sich beständiger, flüchtiger Verbb. von nicht flüchtigen, durch h. W. zersetzbaren Substanzen. — In einem mit Dampfableitungsrohr und Siedecapillare versehenen Rundkolben befindet sich das durch ein Ölbad erhitze W. (mit etwas Zn und verd.  $H_2SO_4$ ). Der Rundkolben ist mit dem Destillationskolben verbunden, in welchem die zu destillierende Substanz mit etwas W. überschiehtet ist. — Auf diese Weise destilliert, ging z. B. Toluol unter 27 mm Druck bei 27,5°, Anilin unter

20 mm bei 23°, Nitrobenzol unter 19 mm bei 22,5° über. Von durch W. zersetzlichen Substanzen ging z. B. *Benzoylchlorid* unter 16–17 mm Druck bei 21° in einer Ausbeute von 40% über. (Chem.-Ztg. **32**. 517. 27/5. Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

**Norman Leslie Gebhard**, *Ein einfaches Manometer für Vakuumdestillationen*. Das Manometer besteht aus dem Rohr eines Heberbarometers, bei dem die beiden Schenkel nicht durch die gewöhnliche einfache Biegung, sondern durch eine doppelte Spiralwindung miteinander verbunden sind. In der Mitte der Spirale ist ein kurzes, nach oben gerichtetes Rohr angebracht, in dem eventuell zurücksteigende Luft abgefangen wird, ohne daß die Genauigkeit der Ablesungen dadurch gestört wird. Durch Neigen des Rohres wird die Luft wieder in den offenen Schenkel gebracht. Im Original ist der App. abgebildet. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 51. 28/2.) FRANZ.

**J. S. Studer**, *Eine Vorrichtung zur Erleichterung des Gebrauches Hempelscher Pipetten*. Die Vorrichtung besteht aus einer auf einem festen Fuß drehbaren horizontalen Scheibe, auf welcher 5 Rahmen in Radialstellung stehen, in welchen die Pipetten eingehängt sind. Nach Lösung einer Arretierung können die Rahmen in Pendelbewegungen gebracht werden, womit ein notwendiges Schütteln der Pipetten ermöglicht ist. Bei einer Analyse bleibt die Gasbürette feststehen, da die Pipetten durch Rotation der Scheibe in richtiger Reihenfolge an ihr vorbeigeführt werden. Die erste Pipette ist mit Alkalilauge, die zweite mit Bromwasser oder rauchender Schwefelsäure, die dritte mit der alkal. Pyrogallussäurelg., die vierte mit der ammoniakal. Kupferchlorürlsg. gefüllt; die fünfte ist die Explosionspipette. Im Original ist der App. abgebildet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 483. 30/5. [8/4.]\* Liverpool.) FRANZ.

**Charles Burton Thwing**, *Ein neues Strahlungs-pyrometer*. Der Vf. beschreibt ein Pyrometer, das auf der Messung der Wärme durch ein Thermoelement beruht, auf das die zu messende Wärmeenergie durch Anwendung eines konischen Spiegels innerhalb einer völlig geschwärzten Röhre so vereinigt wird, daß außerhalb eines bestimmten Winkels kommende Wärmestrahlen die Lötstelle nicht erreichen können. Das Pyrometer ist für den Gebrauch durch Arbeiter eingerichtet. Aus der Arbeit interessiert hier am meisten, daß die Strahlungsintensität geschmolzenen Eisens 0,28 und die geschmolzenen Kupfers nur 0,14 von der des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur nach der Unters. des Vfs. ist. (Journ. Franklin Inst. **165**. 363–70. Mai. [19/2.]) MEUSSER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**P. von Weimarn**, *Zur Lehre von den Zuständen der Materie*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 76. 175. 218; C. **1907**. II. 1293; **1908**. I. 199. 1442.) Einleitung. Nach Vf. ist den individuellen kleinsten Massen der Materie Vektorialität (d. h. Kräfte, deren Spannung von der Richtung im Raum abhängig ist) oder mit andern Worten Krystallnatur zuzuschreiben, existieren weder absolut amorphe, noch absolut homogene Systeme, sind die in Frage kommenden Gleichgewichte kinetischer Natur. Der innere Zustand der Materie ist abhängig von der mittleren Geschwindigkeit der progressiven Bewegung der individuellen krystallinischen Massen des Stoffes, sowie von dem Spannungsgrade der vektorialen Kräfte der letzteren u. äußert sich in den bekannten drei Hauptformarten. Bei bestimmten Temperatur- u. Druckbedingungen kann der Übergang aus einer Formart in die

andere fast ohne bemerkbare Energie- und Volumenänderung allmählich vor sich gehen, wenn die eine über dem Übergangspunkt liegende Formart bereits in der anderen vorhanden ist.

Auf Grund dieser Ansichten wird der Mechanismus des Krystallisationsprozesses in Lsgg. entwickelt. Vf. diskutiert dabei die Abhängigkeit der Löslichkeit eines krystallinischen Stoffes von den Dimensionen der Krystalle. Partikel, die in der Lsg. nur vorübergehend existieren, nennt Vf. „nicht konstante feste Phasen“, vorübergehend auftretende Partikel, die beim Zusammentreffen sich miteinander vereinigen, „elementare krystallinische Massen“, den kleinsten Krystall, welcher die Übersättigung der am stärksten übersättigten Lsg. noch aufhebt, „krystallinischen Urkeim. Vom Standpunkt des Phasengesetzes kann man von einer Löslichkeit der vorübergehend auftretenden Kryställchen nicht reden; man ist nur berechtigt zu sagen, daß bei gegebener Konzentration in gegebenem Volumen pro Zeiteinheit durchschnittlich eine bestimmte Anzahl elementarer krystallinischer Massen von bestimmten Dimensionen entsteht oder verschwindet. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Durchschnittsgröße der in der Lsg. befindlichen elementaren krystallinischen Massen von der Konzentration der Lsg. darstellt, steigt mit der Größe dieser Massen, während die Kurve, welche die Löslichkeitsänderung eines beständigen Krystalls in ihrer Abhängigkeit von der Korngröße darstellt, mit steigender Größe der Kryställchen sinkt, bis die Dimensionen der Kryställchen keinen Einfluß auf die Löslichkeit mehr ausüben. Die höchste Konzentration einer echten Lsg. ist die Sättigungskonzentration in bezug auf den Urkeim. Je leichter ein Stoff sich löst, desto größer ist der Urkeim. In wenig übersättigten Lsgg. wird dieser Urkeim die Übersättigung nicht aufheben u. nur vorübergehend existieren.

Für swl. Stoffe (Löslichkeit kleiner als  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  g auf 100 g Lösungsmittel) gelten folgende Regeln: 1. Die Fähigkeit zur freiwilligen Ausscheidung der beständigen festen Phase ist um so größer, je bedeutender der Grad der relativen Übersättigung ist. — 2. Die Zahl der Punkte, an denen bei der freiwilligen Entstehung der beständigen festen Phase die Krystallisation beginnt, ist um so größer, je bedeutender der Übersättigungsgrad ist. — 3. Je kleiner die Löslichkeit des Stoffes, oder, was dasselbe ist, je kleiner die primären Krystallkeime sind, um so verschwindend kleiner sind bei derselben relativen Übersättigung die einzelnen Kryställchen, welche die beständige feste Phase bilden. — Aus diesen Regeln lassen sich zwei für das Studium der Natur kolloidaler Gebilde wichtige Folgerungen ableiten: 1. Wenn man wechselseitige Zersetzungs- oder Additionsrk. bei solchen Konzentrationen ausführt, bei denen die Zahl der Krystallisationspunkte klein ist, u. bei großen Volumen dies durch langsames Zusammen gießen der Lsgg. bewirkt, so würden die dabei entstehenden individuellen und elementaren krystallinischen Massen für die anfangs gebildeten Kryställchen als Nahrung dienen. Auf diese Weise könnte man auch bei den am schwersten l. Stoffen sichtbare Krystalle ausbilden. — 2. Wenn man die Wechselerz. oder Addition bei solchen Konzentrationen ausführt, bei denen die Zahl der Krystallisationspunkte groß ist und die Rk. durch gleichzeitiges Zusammen gießen gegebener Volumina (je kleiner um so besser) schnell ausführt, so kann jeder Stoff, den langsamen Krystallisationsbedingungen ausgesetzt, in Form von verschwindend kleinen Krystallen, mit anderen Worten in Form von beständigen „Solen“ erhalten werden.

Die B. der Gallerten und gallertartigen Ndd. erfolgt bei Konzentrationen die viel größer sind als die Sättigungskonzentration in bezug auf den krystallinischen Urkeim. Die Vergrößerung der Konzentration der reagierenden Lsgg. spielt hierbei dieselbe Rolle wie das Zermahlen der Krystalle, bei welchen man schließlich zu einem „festen Nebel“ gelangt.

Die größere Löslichkeit etc. der kleinen Krystalle und Tröpfchen wird durch kinetische Vorgänge in der Lsg. bedingt. Es lassen sich einige experimentell prüfbare Folgerungen ziehen: 1. die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit (d. h. das Wachsen der größeren Krystalle auf Kosten der kleineren) ein u. desselben Stoffes wächst mit steigender Temperatur sehr schnell. — 2. Die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit ist um so kleiner, je kleiner die bei dem beweglichen Gleichgewicht freiwerdende Energiemenge, d. h. je kleiner die latente Wärme der Verdampfung u. der Krystallisation ist. — 3. Bei annähernd gleichen Bedingungen steht die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit mit dem Dampfdruck u. der Löslichkeit im geraden, mit der Schmelztemperatur im umgekehrten Verhältnis; d. h. je größer die Löslichkeit u. der Dampfdruck, u. je niedriger der F. ist, um so größer ist die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit — Die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit ist ferner in hohem Maße von der Gleichmäßigkeit der Körner, von der Entfernung zwischen den Krystallen, von der Größe der individuellen Massen u. von der Zähigkeit des Mediums abhängig.

Die Übersättigung ist eine allgemeine Eigenschaft sämtlicher Stoffe. Bei den ll. Stoffen werden große Übersättigungen nur deshalb nicht beobachtet, weil sie durch die Inhomogenität der Systeme leicht gestört werden, u. weil die Geschwindigkeit, mit der die Übersättigung aufgehoben wird, größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit.

Als einzig zuverlässiges Kriterium für die Krystallisationsfähigkeit kann nur die Größe der Kraft der vektorialen Verkettung dienen und nicht die Leichtigkeit der Gewinnung großer Krystalle; denn das letztere hängt vollständig von der Geschwindigkeit des Krystallisationsprozesses ab. Als Maß für die Größe der vektorialen Kräfte kann vorläufig der F. dienen. Danach müssen die typischen irreversiblen anorganischen Kolloide (z. B. Sulfide, Metalloxyde) als typische krystallinische Stoffe angesehen werden. Vom rein kinetischen Standpunkt aus besteht zwischen den Solen u. den eigentlichen Lsgg. kein Unterschied. Vom Standpunkt der Phasenlehre aber unterscheiden sich die eigentlichen Lsgg. von den Solen qualitativ sehr wesentlich insofern, als die Sole sich durch das langsame Erscheinen der festen Phase in gewöhnlicher Form (d. h. als krystallinischer Nd.) charakterisieren.

Vf. zieht weiterhin folgende theoretische Schlüsse, welche er auch an mehr als 150 verschiedenen Stoffen bestätigen konnte: 1. Für die Darst. der Gallerte eines beliebigen Körpers ist es unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer äußerst geringen Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. in konz. Lsgg. zu bewirken. — 2. Für die Darst. eines beständigen Soles eines beliebigen Körpers ist unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer äußerst geringen Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. schnell an verd. Lsgg. zu bewirken. — 3. Für die Darst. deutlicher Krystalle eines beliebigen swl. Körpers ist es unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer leichten Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. nicht zu schnell auszuführen. — 4. Die komplizierte chemische Zus. der Körper erleichtert in großem Maße die B. von Solen u. Gallerten, zerstört aber nicht vollständig ihre Fähigkeit, deutliche Krystalle zu bilden. — Die Zähigkeit des Mediums, die Anwesenheit fremder Stoffe erleichtert die B. von Solen u. Gallerten, jedoch nur dann, wenn die Löslichkeit durch diese nicht gesteigert wird.

Die Struktur der Gallerten, der gallertartigen Ndd. und auch der größeren unter dem Ultramikroskop in Solen sichtbaren Partikelchen muß der Struktur eines Schwammes am nächsten kommen, denn alle diese kolloidalen Gebilde sind Aggregate aus unregelmäßig gelegenen feinsten Krystallen. Eine kolloide Natur, ein besonderer kolloider Zustand, der in der Natur der Stoffe liegen soll, existiert nicht real.

Das Kolloid ist nichts anderes als der krystallinische Stoff in äußerst fein verteiltem Zustand. Von einer gewissen Größe der progressiv wachsenden, für jeden Körper bestimmten Geschwindigkeit der B. der festen oder fl. Phase an wächst die Zahl der Kondensationszentren, und verkleinert sich die Größe der die feste oder fl. Phase bildenden Krystalle oder Tropfen progressiv. Ihre geringste Größe ist die, bei welcher unter gegebenen Bedingungen ihnen die Möglichkeit, sich unmittelbar und selbständig zu begegnen und in nahe Berührung zu kommen, vollkommen entzogen ist infolge Verringerung der Länge der Wege ihrer fortschreitenden Bewegungen. Der wesentliche aber nur quantitative (fl. Krystalle) Unterschied zwischen Tropfen und Krystallen besteht in der Fähigkeit der ersteren, bei unmittelbarer Berührung in große überzugehen, und zwar bei allen Größen der Tropfen, während bei den Krystallen nur die verschwindend kleinen diese Fähigkeit haben.

Bezüglich der Systematik der „dispersen Systeme“ (Kolloide) stimmt Vf. der von W. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; C. 1907. II. 120) gegebenen bei; jedoch glaubt er, ungesättigte Lsgg. von Stoffen wie Glutin,  $\delta$ -Galaktan u. a. nicht als Emulsionen, sondern als echte Lsgg. hochmolekularer Stoffe, die h. gesättigten, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur infolge zu geringer Konzentration noch nicht erstarrten Lsgg. als Suspensionen bezeichnen zu müssen.

Alle existierenden festen Systeme können in bezug auf die Größe der sie bildenden Krystalle in vier Gruppen eingeteilt werden: überultramikrokrystallinische (Gläser und manche Gallerten), ultramikrokrystallinische (manche Gallerten, gallertartige und flockenartige Ndd.), mikrokrystallinische (hierher gehören auch manche sogenannte amorphe flockenartige Ndd.), makrokrystallinische Systeme.

Die optimalen Entstehungsbedingungen der Sole können durch folgende Mittel erzielt werden: 1. Mittels der Bildungsrk. des fraglichen Stoffes aus Solen und eigentlichen Lsgg. — 2. Durch Rkk. zwischen komplizierten Verb. — 3. Jedes Salz der S., die mit dem Metall des Sols eine swl. Verb. liefert, gibt (cf. LOTTERMOSEER, Über anorganische Kolloide, S. 46—51) das Sol dieser swl. Verb.

Die glasartigen Systeme entstehen nach Vf. nicht, wie TAMMANN meint, weil die Zahl der krystallinischen Keime gleich Null ist, sondern weil die zahlreichen Krystalle, die das Glas bilden, sehr klein und zusammengedrückt sind.

Erster Teil: Enthält hauptsächlich makroskopische Unterss. und eine experimentelle Darlegung der Bedingungen für die B. der gallertartigen Ndd. und Gallerten. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das umfangreiche Original verwiesen werden, welches seinerseits ein Auszug aus einer Reihe von Monographien ist, die später im Verlage THEODOR STEINKOPFF, Dresden, unter dem gemeinsamen Titel: „Die Materie und ihre Zustände“, erscheinen sollen. Vf. bespricht zunächst eingehend den Einfluß der Konzentration auf die Form und Struktur der Ndd., besonders der Gallerten, welche bei der Doppelumsetzung:



entstehen, ferner die Ursachen der Zers. dieser Gallerten in andere Niederschlagsformen und den osmotischen Druck in großzelligen Gallerten unter Beigabe zahlreicher Mikro- und Ultramikrophotographien. Die Form des Nd. ist deutlich von zwei Faktoren abhängig:  $L$ , Löslichkeit des Stoffes in der Volumeneinheit der Fl., und  $P$ , Menge des Stoffes, die sich in der Zeiteinheit in der Volumeneinheit ausscheidet (Bildungsgeschwindigkeit der festen Phase). Für ein und denselben Stoff ändert sich die Form des Nd. von deutlich krystallinisch bis zur typischen Gallerte mit dem Wachsen von  $P$ . Bei annähernd konstantem  $L$  ist die Form des Nd. der Gallerte am ähnlichsten, je größer  $P$ . Für verschiedene Körper wird bei ein und derselben Konzentration der reagierenden Lsgg. die Form des Nd. bei demjenigen der Gallerte am nächsten stehen, für welchen  $P$  den größten,  $L$  den kleinsten

Wert besitzt. Weitere Faktoren, die die Form des Nd. beeinflussen, sind die Zähigkeit, komplizierte chemische Zus., Reaktionswärme, Nebenkristallisation. Bei der B. ein und desselben Körpers mittels verschiedener aufeinander reagierender Lagg. ist der Nd. gallertartig bei der kleinsten Konzentration desjenigen Paares reagierender Lagg., bei welchem sich durch ihr Zusammentreten die zäheste Fl. bildet.

Weiter bespricht Vf. die Bildungsbedingungen deutlicher Krystalle bei sogenannten kolloiden Stoffen, namentlich bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Von derjenigen Konzentration der reagierenden Lagg. an, bei welcher die Menge des sich bildenden Körpers seine Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur nur wenig (für  $\text{BaSO}_4$  5—6 mal) übertrifft, ist bei allmählicher Steigerung der Konzentration anfangs eine Vergrößerung der Krystalle bis einem Maximum zu beobachten; dann findet eine progressive Verkleinerung bis zur Entstehung von feinen, flockenartigen Ndd. statt. Je größer  $L$  ist, um so größer ist auch das Konzentrationsgebiet der reagierenden Lagg., bei welchen sich noch bemerkbare Krystalle bilden. In der künstlichen Vergrößerung von  $L$  liegt eine allgemeine Methode zur Herst. von Krystallen gallertartiger Körper. Vf. hofft, daß die analytische Chemie durch die Anwendung derselben von dem Filtrieren und Auswaschen gallertartiger Ndd. vollständig befreit werden kann.

Sämtliche in irgend einem Lösungsmittel swl. Stoffe lassen sich im Sinne des Einflusses von  $P$  auf die Niederschlagsform in eine Reihe mit abnehmendem  $L$  ordnen. Das Verhältnis (1)  $P/L = N$  nennt Vf. „Niederschlagsformkoeffizient“. Eine genaue Best. von  $P$  und  $L$  ist zurzeit nicht möglich. Bezeichnet man die Gesamtmenge des bei der Rk. entstehenden Stoffes mit  $S$ , so hat man (3)  $N = (S - L)/L$  oder bei Vernachlässigung von  $L$  im Zähler (wenn  $S$  groß und  $L$  klein) (4)  $N = S/L$ .

Endlich wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration besprochen. Bei progressiv zunehmender Konzentration nähert sich der Charakter der Rkk. zwischen konz. Lagg. dem von Rkk. zwischen Suspensionen, wie sich auch theoretisch aus der Betrachtung des Einflusses von Konzentration und Temperatur auf den chemischen Widerstand entnehmen läßt. Bei Doppelumsetzungen zwischen äußerst konz. Lagg. komplizierter Körper mit B. swl. Stoffe wird die Rk. äußerst langsam verlaufen. Gleiches muß auch für die Rk. zwischen sehr konz. Lagg. in homogenen Medien gelten. Das Gesetz von GULDBERG und WAAGE ist daher richtiger  $V = K C_1 C_2 / \alpha_1 \alpha_2$  zu schreiben;  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  stellen den Aggregationsgrad der individuellen krystallinischen Massen dar und sind nicht konstante Größen, da die Dimensionen (der Aggregationsgrad) und die Zahl der temporären Krystalle mit der Konzentration wechseln. Es läßt sich so eine Brücke schlagen zwischen der Kinetik in homogenen Medien und der in heterogenen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 199—208. Januar. 230—37. Februar. 275—84. März. 301—7. April. 326—35. Mai. Supplementheft II. 52—61. März.)

GROSCHUFF.

P. von Weimarn, *Der krystallinische Zustand als innere Eigenschaft der Materie.* (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 51—65. — C. 1908. I. 1442.)

v. ZAWIDZKI.

J. Stark, *Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis.* Die Grundzahlen und Grundlagen der Elektronenlehre werden zusammengestellt. Die Struktur der Oberfläche eines Atoms kann durch eine räumliche Anordnung von positiven und negativen elektrischen Ladungen dargestellt werden. Das negative Elektron hat einen sehr kleinen Durchmesser ( $1 \times 10^{-19}$  cm), das positive (aus negativen Elektronen aufgebaut) einen verhältnismäßig viel größeren. An der Oberfläche eines Atoms liegen ausgedehnte positiv geladene Sphären, dazwischen negative Valenz-

elektronen. Das Atom ist mit einem komplizierten Netz von elektrischen Kraftlinien umspinnen. Die Verschiebung oder gar Loslösung eines Valenzelektrons erheischt Arbeit. Neben diesen elektrischen Kräften ist die Gravitationskraft verschwindend und scheinen die in Frage kommenden magnetischen Kräfte klein zu sein. Die Kräfte, welche zwei Atome binden, sind rein elektrischer Natur. Die bei chemischen Rkk. auftretenden Wärmetönungen sind elektrischen Ursprungs. Die chemischen Rkk. sind im allgemeinen von Volumenveränderungen begleitet, u. zwar entspricht einer exothermen Rk. meist eine Volumenkontraktion. Der Inhalt von Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919. wird teilweise rekapituliert. Die mehrfache Sättigung, die entsteht, wenn von dem Valenzelektron eines Atoms Kraftlinien nach den positiven Sphären mehrerer Atome verlaufen, ist ziemlich instabil. Der Fall mehrfacher Sättigungen liegt in den „Molekularverbindungen“ vor. Die Kräfte, welche die kristallinische Struktur bedingen, sind von derselben Natur wie die, welches ein chemisches Molekül aufbauen. Auch die Erscheinungen der „Spannung“ und der „sterischen Behinderung“ lassen sich nach dem Prinzip des Vfs. erklären. Es ist danach leicht verständlich, warum offene Ketten überwiegend additive, ringförmige Verb. überwiegend konstitutive Eigenschaften haben. Die Arbeit beim Loslösen eines Valenzelektrons vom Atom (Dissoziationswärme) ist von KOENIGSBERGER auch bei der metallischen Leitung berücksichtigt worden. Die Lockerung der Valenzelektronen begünstigt die elektrische Dissoziation. Organische Körper mit Doppelbindungen werden leichter ein Leitvermögen erhalten als gesättigte Verb. Da der einatomige Hg-Dampf isoliert, das fl. Hg aber leitet, ist es möglich, daß im fl. Hg mehratomige Molekeln mit gelockerten Valenzelektronen vorkommen. Mit der kleineren Verbrennungswärme des *Diamants* gegenüber dem amorphen Kohlenstoff steht sein mangelndes Leitvermögen in Übereinstimmung.

Da die Bandenspektren der gesättigten Elektronen oberhalb  $0,5 \mu$  liegen, darf man aus dem Auftreten eines Bandenspektrums unterhalb  $0,5 \mu$  auf das Vorkommen gelockelter Valenzelektronen schließen. Das *Bandenspektrum* ist für die *Konstitution* einer Verb. charakteristischer, als andere physikalischen Daten. Das Gemeinsame in der Konstitution aller *Chromophorgruppen* ist das Vorhandensein gelockelter Valenzelektronen. Auch der Benzolring ist als Chromophor anzusprechen. Die früheren Unterss. des Vfs. über Fluoreszenz werden zusammengefaßt.

Wenn auch die Linienspektren negative Elektronen zu Zentren haben, so können wir sie doch nicht ohne Zertrümmerung des Atoms modifizieren, während wir die Bandenspektren, die uns von der Konstitution der Molekeln Kunde geben, wie chemische Verb. schaffen u. ändern können.

Die Spekulationen über die Natur der chemischen Valenz u. die verschiedene Festigkeit ihrer Bindung müssen im Original eingesehen werden. (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 5. 124—53. [1/3.] Sep. v. Vf. Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Charron, *Einfluß der umgebenden Luft auf die Reibung zwischen festen Körpern*. Die gleitende Reibung fester Körper aneinander (Messingcylinder gegen Kupferbürste) ist von der Atmosphäre, in der sich die Körper befinden, abhängig und zeigt bei Anwendung gewöhnlicher Luft, getrockneter Luft, mit W., mit Bzl. oder A. beladener Luft Unterschiede, während sich bei Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Äthylen diese Differenzen nicht finden. Bezüglich der Methodik vergl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1013—14. [18/5.\*]) LÖB.

Francis Edward Everard Lamplough, *Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase*. Weitere Unterss. bestätigen die früheren Angaben (Proceedings Chem. Soc. 22. 280; C. 1907. I. 28.) abgesehen

von der Zers. des *Ammoniumnitrits*. Die Rk. zwischen Natriumhypochlorit u *Harnstoff* ist sehr komplexer Natur; die Geschwindigkeit steigt bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. *Nickelcarbonyl* u. *Jod* setzen sich ebenfalls in komplexer Rk. um, selbst wenn einer der beiden reagierenden Stoffe im Überschuß angewendet wird; liegt Nickelcarbonyl in einem großen Überschuß vor, so verläuft die Rk. zunächst stetig, bis sie ohne vorherige Anzeichen plötzlich aufhört. (Proceedings Chem. Soc. 24. 29—30. 14/2.)

FRANZ.

**Alfred Benrath**, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung*. In einer früheren Arbeit hat Vf. darauf hingewiesen, daß ein Gemisch von Cadmiumchlorid und Kupferchlorid eine geringere Gefrierpunktserniedrigung hervorbringt als die, welche als Summe nach den Wrkgg. der Einzelteile berechnet wurde, während der Kp. in normaler Weise erhöht wird (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 329; C. 1907. II. 671). Hieraus könnte man schließen, daß die Salze in der Kälte Komplexe bilden, die bei höherer Temperatur zerfallen. Es ist auf Grund von Verss. zweckmäßig, anzunehmen, daß die Lsgg. einheitliche Verbb. sind, aus denen sich unter gewissen Bedingungen die existenzfähigen Phasen abscheiden. Bei Temperaturänderungen handelt es sich nicht um Änderungen des gelösten Stoffes, sondern um solche der Gesamtlsg. Vf. untersucht nun, ob sich die Lsgg. von Salzgemischen bei Temperaturänderungen so verhalten, wie nach der VAN'T HOFF'schen Theorie zu erwarten ist. Die Abweichung der gefundenen Siedepunktserhöhung von der aus den Partialerhöhungen berechneten ist nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konzentration der Komponenten abhängig. Vf. untersuchte das Verhalten von Chloriden ( $KCl$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2, 6aq$ ,  $CdCl_2, 6aq$ ,  $HgCl_2$ ) in  $NaCl$ -Lsgg. von verschiedenen Konzentrationen und fand, daß die Siedepunktserhöhung, die eine bestimmte Menge Chlorid hervorruft, mit der Konzentration des  $NaCl$  in der Lsg. zu- oder abnimmt. In alkoh. Lsg. bewirken Gemische von Lithiumchlorid mit  $HgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$  außerordentlich kleine Erhöhungen des Kp. Gemische von Nitraten, die sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen, verhalten sich bei Siedetemperaturen normal. In einer Lsg. eines Gemisches von  $CdCl_2$  mit Alkalichlorid erhöht sich der Kp. bei wenig Alkalichlorid und viel  $CdCl_2$  normal, umgekehrt treten sehr kleine Siedepunktserhöhungen ein, und zwar so, als ob nur reines W. vorhanden ist.

Vf. faßt das Resultat seiner Arbeit dahin zusammen, daß Gemische von Salzen, die in fester Form Komplexe bilden, und die den Gefrierpunkt ihrer Lsgg. so beeinflussen, als sei nicht das Salzgemisch, sondern das komplexe Salz aufgelöst, auf den Siedepunkt einen verhältnismäßig geringen Einfluß ausüben. Diese Tatsache könnte etwa als Verringerung der Komplexbildung in Lsg. angesprochen werden. In schwach dissoziierenden Lösungsmitteln wie A. reagieren viele Salzgemische, als seien die Bestandteile zu Komplexen zusammengetreten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 257—64. 25/5. [21/3.] Königsberg i. Pr. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

**Gilbert Newton Lewis**, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen und die Gesetze vollkommener Lösungen*. Bekanntlich gelten die VAN'T HOFF'schen Gesetze nur für unendlich verd. Lsgg. Den in konzentrierteren Lsgg. auftretenden Abweichungen hat man bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Zur genauen Messung des osmotischen Druckes dienen nicht nur die direkten Methoden, die durch MORSE und FRAZER (Amer. Chem Journ. 38. 175; C. 1907. H. 1237 und frühere Arbeiten) beträchtlich vervollkommenet sind, sondern man kann ihn auch aus der leichter zu beobachtenden Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung etc. berechnen. Der Vf. entwickelt auf thermodynamischem Wege die hierzu notwendigen Formeln. In verd., aber nicht unendlich verd. Lsgg. erweist sich der



osmotische Druck nicht proportional der Volumenkonzentration, wohl aber der Konzentration bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels (MORSE u. FRAZER). Ist das Gesetz in der veränderten Form streng richtig, so gilt dies nicht vom sogen. RAOULTschen Gesetz, das die Gleichheit der relativen Dampfdruckerniedrigung u. des Molverhältnisses fordert. Vf. schlägt vor, diejenigen Lsgg. als *vollkommene Lösungen* zu bezeichnen, in denen ein etwas modifiziertes RAOULTsches Gesetz gilt, nämlich die Gleichung  $p = p_0 N$ .  $p$  ist der Dampfdruck der Lsg.,  $p_0$  der des reinen Lösungsmittels, und  $N$  ist die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, dividiert durch die Anzahl der insgesamt vorhandenen Molekeln. Es wird gezeigt, daß dieses Gesetz nicht nur für die Verss. von MORSE u. FRAZER, sondern z. B. auch für die Dampfdruckbestimmungen nach ZAWIDZKI recht genau gilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005.) Auch im Massenwirkungsgesetz ist dann die Konzentration durch den Molenbruch zu ersetzen. Ist der osmotische Druck bei einer einzigen Temperatur bekannt, so kann er mittels der HELMHOLTZschen Formel aus der Verdünnungswärme für alle Temperaturen berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 668—83. Mai. [2/3.] Boston.) SACKUR.

**Victor Henri**, *Kinematographische Untersuchung der Brownschen Bewegung*. Die kinematographische Aufnahme einer *Kautschukemulsion* zeigt für die einzelnen Körner sehr komplizierte Wege. Dieser Weg ist von Korn zu Korn verschieden und für jedes, selbst bei großer Nachbarschaft der Teilchen, von dem des anderen unabhängig. Die mittlere Verschiebung in  $\frac{1}{30}$  Sekunde ist aber für alle nahezu gleich und beträgt im Mittel  $0,62 \mu$ . Bezüglich einiger noch nicht abgeschlossener theoretischer Erwägungen vergl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1024 bis 1026. [18/5.\*]) LÖB.

**Nicola Dagostino**, *Widerstandsänderungen von Metallen im magnetischen Felde*. Der Vf. prüft zunächst das Verhalten von *Eisen* u. *Nickel* im Magnetfeld, weil sich in der Literatur über beide Metalle widersprechende Angaben finden. Er arbeitet mit Feldern von 100—6500 Gauß. Bei transversaler Magnetisierung findet der Vf. von vornherein Widerstandsabnahme, während GRUNMACH u. WEIDERT (Cf. Physikal.-Ztschr. 7. 729; C. 1907. I. 605.) anfänglich Zunahme fanden. Die Widerstandsabnahme wird beim Ni mit steigender Feldstärke fast konstant, während sie der Feldstärke anfangs etwa proportional ist. Von anderen Metallen oder Legierungen verhalten sich wie das Fe u. Ni Invar, Manganin, Pt, Argentan, während Bi, Cd, Au, Zn, Mg u. Pd eine Widerstandszunahme zeigen. Drähte aus Cu, Ag u. Al zeigen keine Widerstandsänderung. Nach welchen Gesetzen diese Widerstandsänderungen erfolgen, u. von welchen anderen Größen sie abhängen, läßt sich nicht übersehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 531—39. 26/4. Neapel. Phys. Inst. der kgl. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**L. Bloch**, *Über die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten*. Bezogen auf die feste Elektrode erhielt Vf. folgende Resultate. Oxydiertes Zn gegen destilliertes W. + 1 Volt, gegen  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$ ,  $\frac{1}{10}$ -n. HCl + 1,2 Volt. Bei Verdünnung der SS. erfolgt Abnahme der Potentialdifferenz. Für alkal. Lsgg. ist sie kleiner, als für W., für dieses viel kleiner, als für SS. Salze verhalten sich fast wie W. Bei allen Kombinationen war das Vorzeichen der Differenz im gleichen Sinne. Bereits sehr kleine Mengen SS. und Alkalien beeinflussen die Größe der Potentialdifferenz stark in der geschilderten Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1017—18. [18/5.\*]) LÖB.

**Rudolf Ruer**, *Über die Passivität des Platins*. Der Vf. hat früher die An-

nahme vertreten (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 235; C. 1903. I. 917), daß die Passivität des Platins in Schwefelsäure durch die B. einer sauerstoffreichen, gut leitenden Oxydschicht verursacht wird, und beschreibt nun eine Anzahl Verss., die diese Theorie wahrscheinlich machen. Elektrolysiert man eine Pt-Anode in nicht zu konzentrierter Schwefelsäure mit großer Stromdichte, so entsteht nach mehreren Stunden ein hellgelber bis gelbbrauner Überzug, der sich in reiner Schwefelsäure nicht, wohl aber bei Ggw. von Reduktionsmitteln (Ferrosulfat,  $\text{SO}_2$ ) auflöst. Die Lsg. erhält dann deutliche Mengen von Pt. Da dieser Überzug auch in Gefäßen von Quarz und bei Verwendung ganz reiner Reagenzien entsteht, so kann er nichts anderes als eine Platin-Sauerstoffverb. sein. In konz. Schwefelsäure wird er nicht beobachtet, doch gibt ein in dieser anodisch polarisiertes Pt-Blech nach dem Behandeln mit Reduktionsmitteln ebenfalls Pt ab. Da die Stromstärke während der Erzeugung des Überzuges konstant bleibt, so kann dieser keinen merklichen Widerstand besitzen. Sein Potential ist dasselbe, wie das einer mit Sauerstoff überladenen Pt-Elektrode. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 309—14. 5/6. [23/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) SACKUR.

H. A. Wilson, *Die Wirkung von Wasserstoff auf die Entladung von negativer Elektrizität an heißem Platin*. Der Vf. hat früher festgestellt (Proc. Royal Soc. London 72. 272; C. 1903. II. 1158), daß die Ggw. von Wasserstoff die Entladung von negativer Elektrizität an heißem Pt stark begünstigt. Die früheren Verss. waren mit neuen Pt-Drähten angestellt worden, die sich nur kurze Zeit in der Wasserstoffatmosphäre befanden. Bei längerer Einw. treten Störungen auf, die nunmehr Gegenstand der Unters. geworden sind. Offenbar tritt der Wasserstoff in die Oberflächenschicht des Platins ein, zunächst in Form einer festen Lsg., allmählich jedoch als stabile Verbindung mit sehr geringem Dissoziationsdruck. Die im Pt vorhandenen Wasserstoffatome sind positiv geladen und verändern dadurch die Ladung der an der Oberfläche haftenden Doppelschicht.

Die quantitative Berechnung der Verss. zeigt, daß jedes Pt-Atom mit 8 freien Elektronen verbunden ist, und daß demnach das Pt als 8wertiges Element gelten muß. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 379—82. 25/5. [3/2.\*] Kings College London.) SACKUR.

F. Foerster, *Die Vorgänge im Eisennickelsuperoxydsammler. 2. Das Verhalten des Elektrolyten*. Da am chemischen Vorgange des alkalischen Sammlers das Alkali des Elektrolyten keinen Anteil nimmt, so müßte seine EMK. von der Konzentration unabhängig sein u. während der Entladung konstant bleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall, da eine Bindung von Wasser seitens der aktiven Masse während der Entladung stattfindet. Dies wurde durch Best. des spezifischen Gewichtes u. der Normalität der Lsg. bewiesen. Umgekehrt tritt während der Ladung eine Wasserabgabe ein, doch sind die Vorgänge, wie alle Adsorptionsercheinungen, nicht streng reversibel. Die bei der Entladung gebundenen Wassermengen schwanken zwischen 1 u. 2 Mol. W. für 96540 Coul. Die Wasseraufnahme und -abgabe findet an der positiven Elektrode statt. Die EMK. des Eisennickelsuperoxydsammlers nimmt der Theorie entsprechend ab, wenn die Konzentration des Elektrolyten während der Entladung wächst. Die Potentialdifferenz zweier verschiedenen konzentrierter gegeneinander geschalteter Akkumulatoren ist ungefähr ebenso groß, wie sich bei reversibler Arbeit aus den Dampfdrücken der Lsgg. mit Hilfe der Zahlen von WÜLLNER berechnen läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 285—92. 22/5. [19/4.] Dresden Lab. f. Elektrochemie u. phys. Chem., techn. Hochschule.) SACKUR.

M. de Broglie, *Über die ultramikroskopische Prüfung geladener Kerne in Sus-*

*pensionen bei Gasen.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 624; C. 1908. I. 1600) beschriebene BROWNSche Bewegung des Metallstaubs bei Funkenentladung läßt sich ultramikroskopisch beobachten, die Beweglichkeit mikrometrisch messen, die Wrkg. der Diffusion und der Schwere prüfen, die Menge der geladenen Kerne zählen. Resultate sind noch nicht angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1010—11. [18/5.\*])

LÖB.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.* Vf. diskutiert eingehend die Erscheinungen, die unter dem Namen der *Solarisation* zusammengefaßt werden. Von der eigentlichen Solarisation muß man die Polarisation unterscheiden. Die erstere besteht in dem Verlust der Entwicklungsfähigkeit bei verlängerter Belichtung, die letztere in der Erzeugung eines Positivs an Stelle eines Negativs. Die Einzelheiten der Abhandlung bieten im wesentlichen photographisches Interesse; es wird mehrfach auf die Bedeutung des Ergebnisses hingewiesen, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platte an der Oberfläche eine andere ist als im Innern der Schicht (vgl. Ann. der Physik [4] 22. 199; C. 1907. I. 1090). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 197—216. Mai.)

SACKUR.

A. Gargam de Moncetz, *Über eine photographische Wirkung des infraroten Lichtes.* Photographische Platten, die durch Wrkg. der X-Strahlen verschleiert sind, erfahren eine Vertiefung des Schleiers bei Nachbelichtung mit rotem Licht ( $\lambda$  920 bis  $\lambda$  1350). Vor  $\lambda$  800 ist kein Einfluß zu bemerken. Von  $\lambda$  800 bis  $\lambda$  920 findet eine Zerstörung des Schleiers statt. Nur die durch X-Strahlen hervorgerufenen Schleier zeigen dieses Verhalten, während gewöhnlich oder nicht belichtete Platten eine Vertiefung des Schleiers nicht aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1022—23. [18/5.\*])

LÖB.

William Duane, *Der Gang der  $\alpha$ -Strahlen.* Durch die Unterss. von BRAGG und KLEMAN und RUTHERFORD ist bewiesen worden, daß die ionisierende, phosphoreszenzregende und photographische Wrkg. der  $\alpha$ -Strahlen gleichzeitig und plötzlich aufhört, wenn die  $\alpha$ -Strahlen eine gewisse Strecke zurückgelegt haben. Der Vf. untersucht die Frage, ob auch die Fähigkeit, *Sekundärstrahlen zu erzeugen, eine positive Ladung zu erteilen und ihre kinetische Energie in Wärme umzuwandeln*, an die gleiche Reichweite geknüpft ist. Zur Unters. diente eine kleine Messing-kammer, die mit einem sehr dünnen Glimmerblättchen verschlossen und einer isoliert eingeführten Elektrode versehen war. Als Strahlenquelle diente ein Radiumpräparat, das durch Auflösen und Eindampfen deamantiert wurde und in beliebiger Entfernung vor das Glimmerfenster der Kammer gebracht werden konnte. Beträgt die Entfernung mehr als 2 cm, so erzeugt das Ra im Innern der Kammer keinen Ionisationsstrom und vermag auch keine merkliche positive Ladung durch das Fenster hindurch zu transportieren. Ebenso wenig kann dann eine merkliche Sekundärstrahlung im Innern der Kammer beobachtet werden. Zum Nachweis der letzteren diente eine Kombination eines elektrischen und magnetischen Feldes bei gleichzeitigiger Evakuierung der Kammer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 958—60. [11/5.\*] 1088—90. [25/5.\*] Lab. von Frau CURIE)

SACKUR.

R. W. Wood, *Eine Bemerkung über die photographische Aufnahme sehr schwacher Spektren und Nebel.* Man hat vorgeschlagen, Platten, auf denen schwach leuchtende oder belichtete Gegenstände aufgenommen werden sollen, durch vorherige Exposition gegen ein sehr schwaches Licht leicht anzuschleiern. Der Vf. benutzt diese Methode bei der Aufnahme der Resonanzspektren des Na-Dampfes (Philos. Magazine

[6] 15. 581; C. 1908. I. 2010) mit gutem Erfolg; er belichtet die Platte (vor oder nach Aufnahme des Spektrums) mit einer kleinen Gasflamme, deren gelbe Spitze nur 3—4 mm hoch ist, in 2 m Entfernung ca. 4 Sekunden lang. Durch dies Verf. wird die Expositionszeit für das Spektrum auf etwa die Hälfte reduziert. Die Wrkg. des Verf. zeigt ein abgebildeter Ausschnitt aus einem Spektrum mit Bande u. Linie. (Physikal. Ztschr. 9. 355—56. 1/6. [29/3.]) W. A. ROTH-Greifswald.

O. v. Baeyer, *Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern*. Die aus früheren Beobachtungen an einigen Hg-Linien im schwachen Feld abgeleiteten Werte von  $\frac{e}{m}$  ergaben für die verschiedenen Linien individuelle Werte; weder die ZEEMANSche, noch die VOIGTSche Theorie galt streng. Der Vf. arbeitet mit der trabantenlosen Hg-Linie  $491 \mu\mu$  nach der Methode von LUMMER und GEHRCKE. Eine planparallele Platte, für welche  $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 660\,000$  ist, wird benutzt. Die aus den Messungen mit verschiedenen Feldstärken abgeleiteten Werte von  $\frac{e}{m}$  stimmen untereinander gut ( $1,93—1,95 \times 10^7$ ) überein. Die Aufspaltungen der Linie nach beiden Seiten sind innerhalb der Messungsfehler gleich; die VOIGTSche Asymmetrie ist nicht zu konstatieren. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 357—65. 30/5. [März.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Über eine Explosion, hervorgerufen durch ein ganz bräuchliches Reagens*. Vf. berichtet über eine Explosion einer ammoniakalischen Silberoxydlösung, die nach 24 stündigem Stehen sich unter heftiger Detonation in dem Augenblick zers., als das Glas, in dem sie sich befand, angefaßt wurde. Wahrscheinlich hatte sich Knallsilber gebildet, welches infolge teilweiser Verdunstung der Fl. z. T. an der Glaswandung eingetrocknet war. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 618—19. 5/6.) DÜSTERBEHN.

F. Küspert, *Chemische Unterrichtsversuche: 1. Reduktion des Calciumcarbonats. 2. Glühen des Kalkspats*. Vf. verwendet ein inniges Gemenge von 5 g Kalkspat und 4 g Magnesium zur Reduktion des ersteren; beim Entzünden des Gemenges bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher amorphe Kohle enthält. Durch Glühen gelingt es, kleine Kalkspatrhomboeder unter Beibehaltung der Form und sogar Scharfbleiben der Kanten von ihrer  $\text{CO}_2$  zu befreien, so daß es möglich ist, durch Ablöschen dieser als Pseudomorphosen auffaßbaren Ätzkalkrhomboider die bedeutende Hydratationswärme zu demonstrieren. (Ztschr. f. physik. u. chem. Unterricht 19. 166—67; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 178—79. 23/5. Ref. SOMMERFELDT.) ETZOLD.

## Anorganische Chemie.

J. Stark, *Über die Spektren des Sauerstoffs. (Dopplereffekt bei Kanalstrahlen)*. Nach PASCHEN ist der Dopplereffekt bei Kanalstrahlen an den Funkenlinien des Gases leicht zu beobachten, an den Serienlinien nicht, im Gegensatz zu der Ansicht des Verfassers (Ann. der Physik [4] 23. 261; C. 1907. II. 513), daß alle Serienlinien positive Atomionen zu Trägern haben und daher in den Kanalstrahlen den Dopplereffekt zeigen müssen. Wo der Dopplereffekt bisher an Serienlinien des Sauerstoffs beobachtet ist (SIEGL), lagen Verunreinigungen des Gases vor; dem Beobachter ist es aber nach langer Exposition mit einem licht-

starken Spektrographen gelungen, an drei Serienlinien den Dopplereffekt zu finden, wenn auch nur qualitativ. Die Anordnung der Versuche hat nur physikalisches Interesse. Die Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs müssen dem Dopplereffekt nach positive Atomionen sein, die mehr als einwertig sind, d. h. Sauerstoffatome, die mehr als ein negatives Elektron verloren haben. Der komplizierte Bau des Sauerstoffspektrums wird eingehend diskutiert. Bei Verwendung von Al-Elektroden erhält der Verfasser den Dopplereffekt auch an Al-Linien. Die Atomionen des Elektrodenmetalles beteiligen sich also an der B. von Kanalstrahlen. Der Vf. faßt einen Teil der modernen spektralanalytischen Forschungen dahin zusammen, daß die Träger der *Linien*spektra der chemischen Elemente ihre positiven Atomionen sind; ein Atom desselben chemischen Elements kann durch Abdissoziieren von einem negativen Elektron oder von mehreren positiven Atomionen von verschiedener Wertigkeit bilden. Dasselbe positive Atomion kann vielleicht Duplet- und Tripletserien emittieren. Da auch die chemisch valenzlosen A und He Elektronen abgeben können, sind die Stufen der elektrischen Dissoziation, die für das Spektrum in Frage kommen, nicht auf die Zahl der chemisch sich betätigenden Valenzen zu beschränken. In der Chemie betätigen sich nur die an der Oberfläche der Atome liegenden Valenzelektronen, die Wrkg. der Kanal- u. Kathodenstrahlen geht tiefer. Die neutralen Atome vieler Elemente besitzen im sichtbaren Spektralgebiet keine Linien, ob das für alle Elemente gilt, müssen weitere Unterss. erweisen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 554—77. 4/6. [21/5.\*] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.)

**J. Stark und W. Steubing, Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff.** Nach STARK nimmt das Verhältnis der Intensität einer Linie zu der einer weniger brechbaren Linie derselben Serie mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zu, nach PASCHEN ist die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ohne Einfluß auf die spektrale Intensitätsverteilung. Alsdann muß letzteres auch vom Kathodenfall unabhängig sein. Letzteres ist nun nach den Messungen der Vf. an den 3 ersten Serienlinien des Wasserstoffs nicht der Fall. Das Verhältnis der Intensitäten nimmt mit wachsender kinetischer Energie der Kanalstrahlen um so rascher zu, je kleiner das Verhältnis der Wellenlängen ist. Ferner ergibt sich, daß bewegte Atomionen (Kanalstrahlen) unterhalb eines bestimmten Minimums von kinetischer Energie eine Serienlinie nicht in merkbarer Intensität emittieren können. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 578 bis 585. 4/6. [21/5.\*] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.)

**H. Baubigny, Beitrag zur Kenntnis der durch Bromsäure und Jodsäure bewirkten Oxydationserscheinungen.** In den Lehrbüchern findet sich die Angabe, daß das AgBr in ammoniakalischer Lsg. durch Jodsäure bei 100° oxydiert und unter gleichzeitiger B. von AgJ in Ammoniumbromat verwandelt wird. Das AgCl müßte demnach, wenn auch erst bei entsprechend höherer Temperatur, in analoger Weise Ammoniumchlorat u. AgJ bilden. Ein eingehendes Studium dieser Rk. ergab, daß die Umwandlung des AgBr u. AgCl in AgJ durch eine ganz andere Bk. bewirkt wird, daß diese Umwandlung bei beiden Silberverb. bei derselben und zwar bei einer wesentlich über 100° liegenden Temperatur erfolgt u. daß sich hierbei weder Bromsäure, noch Chlorsäure bildet. Die Umwandlung des AgBr u. AgCl in AgJ tritt erst bei ca. 200° ein u. zwar wird lediglich das Ammoniak durch die Jodsäure im Sinne der Gleichung:  $\text{NH}_4\text{J} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{J} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$  oxydiert u. darauf das AgBr, bezw. AgCl durch das Jodammonium in das swl. AgJ umgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1097—1100. [25/5.\*].) DÜSTERBEHN.

C. Guthbertson und E. Parr Metcalfe, *Über die Brechungsexponenten von gasförmigem Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd*. Es wurden für Natriumlicht die folgenden Brechungsexponenten gefunden:  $\text{NO} = 1,0002939$ ;  $\text{SO}_2 = 1,0006609$ ;  $\text{SO}_3 = 1,000737$ . — Die Verss. wurden bei verschiedenen Drucken ausgeführt und ergaben die Unabhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 406—10. 25/5. [20/2.\*] Physik. Lab. University College, London.) SACKUR.

Edward Divers, *Zersetzung der untersalpetrigen Säure*. Zu der Unters. von RAY u. GANGULI (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1866; C. 1908. I. 330) bemerkt Vf., daß die unvollständige Zers. von Silber- und Mercurhyponitrit durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die geringe Löslichkeit der entstehenden Sulfate hinreichend erklärlich ist. Da untersalpetrige Säure nur in Salpetersäure, Stickstoff und W. zerfällt, während Silber- und Mercurhyponitrit außerdem noch viel Stickoxyd und etwas salpetrige S. oder Stickstoffdioxyd entstehen lassen, so muß die B. dieser letzteren Prodd. auf die oxydierende Wrkg. der wenig beständigen Metalloxyde zurückgeführt werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 16—17. 25/1.) FRANZ.

V. Rothmund u. O. Flaschner, *Über die Elektroreduktion des Hydroxylamins*. TAFEL u. HAHN (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 375; Chem.-Ztg. **32**. 135; C. 1908. I. 597 u. 794) haben den Zweck der Arbeit FLASCHNERS (Monatshefte f. Chemie **28**. 209; C. 1907. I. 1527) verkannt. Dieser wollte nicht TAFELs Unters. nachprüfen, sondern den Einfluß des Kathodenmaterials und der Spannung näher untersuchen. Die Vf. haben auch TAFEL nicht den Vorwurf ungenauer Arbeit machen wollen. Daß die Verhältnisse dadurch einfacher werden, daß man die Salpetersäure statt in W., wo sie dissoziiert, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  löst, können die Vf. nicht zugeben, da es sich weder bei der Reduktion der  $\text{HNO}_3$ , noch des Nitrobenzols um reine Ionenabscheidung handelte. TAFELs Erklärungsweise, daß die Verschiedenheit der Erscheinungen an derselben Kupferkathode je nach dem Gehalte der Kathodengrenzschicht an S. ihren Grund hat, daß das freie Hydroxylamin, nicht aber das Ion an einer Kupferkathode angegriffen wird, mag seinen eigenen Verss. Genüge leisten, die B. von  $\text{NH}_3$  in den Verss. FLASCHNERS wird dadurch nicht erklärt. Bei den TAFELschen Verss. ist nämlich die Molkonzentration des freien Hydroxylamins ca. 5 mal größer als in der von FLASCHNER verwendeten, also nach der TAFELschen Annahme der letzteren die Gelegenheit für eine Reduktion geringer. Über die Möglichkeit einer Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden besteht völlige Übereinstimmung zwischen TAFEL und den Vf. und Meinungsverschiedenheiten hauptsächlich über die Zweckmäßigkeit der Versuchsanordnung. Für die der Vf., bei der insbesondere eine Rührvorrichtung benutzt und die Spannung gemessen wurde, spricht die Beobachtung der Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 183—88. 25/5. [12/4.] Prag. Physik.-chem. Inst. der K. K. Deutschen Univ.) MEUSSER.

U. Behn, *Über die polymorphen Umwandlungen von Ammoniumnitrat*. Ammoniumnitrat tritt in fünf verschiedenen Modifikationen auf, von denen zwei tetragonal und möglicherweise identisch sind. Diese beiden Formen sind nach älteren Angaben zwischen  $+126$  und  $+83^\circ$  und unterhalb  $-16^\circ$  beständig. Zur genaueren Unters. ihrer Identität oder Verschiedenheit hat der Vf. 3 Methoden benutzt, die dilatometrische, eine thermische u. die kristallographische. Bei der ersteren wurde das Salz in einem mit Terpentin gefüllten Dilatometer erhitzt. Der untere Umwandlungspunkt ergab sich zu  $-18^\circ$ ; die Volumina der beiden tetragonalen Formen bei verschiedenen Temperaturen liegen nahezu auf einer geraden Linie, doch ist

eine sichere Entscheidung über ihre Identität nicht möglich. Ebensowenig ergab die calorimetrische Methode, bei der die spezifische Wärme der einzelnen Formen ebenfalls in einem mit Terpentin gefüllten Calorimeter bestimmt wurde, eine Entscheidung. Zwischen  $-15$  u.  $+15^\circ$  ergab sich die spez. Wärme zu 0,395, zwischen  $-79$  u.  $-20^\circ$  zu 0,352 zwischen  $-190$  u.  $-20^\circ$  zu 0,274. Eine thermodynamische Betrachtung ergibt, daß, falls die beiden tetragonalen Formen identisch sind, die mittlere spezifische Wärme zwischen  $-18$  u.  $+83^\circ$  beträchtlich höher sein muß als bei diesen beiden Temperaturen, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint.

Die mikroskopische Unters. konnte keine Verschiedenheit der beiden tetragonalen Formen feststellen; ebenso schlug der Vers. fehl, eine selektive Färbung mittels organischer Farbstoffe zu erzielen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 444—57. 25/5. 1908. [27/6.\* 1907.] Physik. Inst. University of Manchester.) SACKUR.

W. Burton, *Der Brechungsindex und die Dispersion von Licht in Argon und Helium*. Brechungsindex u. Dispersion wurden in Argon und Helium mittels eines JAMINSchen Interferometers bestimmt. Die Resultate sind:

$$\begin{aligned} \text{für Argon } n &= 1,0002792 + \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{\lambda^2}, \\ \text{für Helium } n &= 1,00003478 + \frac{7,6 \cdot 10^{-16}}{\lambda^2}. \end{aligned}$$

Der Wert für Helium ist bei weitem niedriger als bei irgend einem anderen bekannten Gase. (Proc. Royal. Soc. London 80. Serie A. 390—405. 25/5. [30/1.\*]) SACKUR.

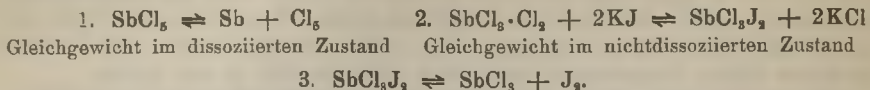
F. von Wolff, *Notiz über das Krystallsystem des „Hittorfschen Phosphors“*. Als Krystallsystem des doppeltbrechenden roten Phosphors ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit das monokline, zu demselben Resultat gelangte MÖLLER in seiner Inaug.-Dissertation (Jena 1908), der zudem den negativen Charakter der Doppelbrechung feststellte (vgl. dazu STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 250. 764; C. 1908. I. 794. 1366). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 296—97. 15/5. Dausig-Langfuhr.) ETZOLD.

A. Kolb und B. Formhals, *Über die Einwirkung von Kaliumjodid und Salzsäure auf Antimonsäure*. Die Vf. versuchten, die Antimonsäure nach Zusatz von KJ und HCl durch Messung des ausgeschiedenen J durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  direkt zu titrieren, sie studierten zunächst die Rk. zwischen  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und KJ in Ggw. von konz. HCl. Bei dieser Arbeit konnten sie Abweichungen, wie sie YOUTZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 337; C. 1903. II. 1393) beobachtete, nicht bemerken. Die Vf. verwendeten Kaliumpyroantimoniat (3,5 g im l) als Ausgangsstoff. Der Einfluß der HCl (D. 1,124) auf die Rk. ist mit 20 ccm erschöpft, da dann die nach der Rk.:



berechnete Menge zur Abscheidung kommt. Die Wrkg. von 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bleibt weit zurück. Die J-Menge wächst mit steigender HCl-Konzentration anfangs langsam, dann sehr rasch und später wieder langsam. In Abhängigkeit von KJ-Konzentration nimmt die J-Menge viel regelmäßiger zu, anfangs fast proportional, gegen das Ende langsamer. Zur Erreichung desselben Endzustandes bedarf es um so mehr KJ, je weniger HCl in dem System ist, und umgekehrt. Ein Zusatz von Weinsäure drängt die J-Abscheidung stark zurück, reichliche Mengen HCl beseitigen diese Störung. Durch Neutralsalze NaCl, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird die J-Abscheidung erhöht, durch Verdünnung stark verringert. Die abgeschiedene J-Menge nimmt

nahezu proportional der Antimonkonzentration zu. Weitere Verss. lehrten, daß Antimonchlorür umgekehrt bei Ggw. von HCl J aufzunehmen vermag in einer Menge, die der durch  $Sb_2O_5$  ausgeschiedenen gleich ist. Die Vf. diskutieren die Versuchsergebnisse und kommen zu dem Resultat, daß die Rk. sich nach folgenden Gleichungen abspielt:



HCl drängt die Dissoziation in 1 zurück, KJ wirkt in 2 von links nach rechts, Neutralsalze wirken wie HCl.  $H_2O$  wirkt in 1 die rechte Seite, in 2 die linke begünstigend. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 189—201. 25/5. [11/4.] Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) MEUSSER.

**A. Kolb und R. Formhals, Die titrimetrische Bestimmung des Antimons.** Auf den Resultaten der im vorstehenden Referate angedeuteten Verss. arbeiteten die Vf. folgendes Titrationsverf. aus: Sie lösten Antimon oder seine Verbb. in Königswasser oder Bromsalzsäure und verdampften zur Trockne. Alsdann ist auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und aus einem Teil der Lsg. das Sb durch  $H_2S$  zu fällen, gegebenenfalls mit Ammoniumsulfid. Das Antimonsulfid löst man in verd. Kalilauge (4 g : 100 ccm W.), oxydiert in der schwach alkal. Lsg. mit 3—5%ig.  $H_2O_2$  durch Kochen (dabei Umschütteln!). Man fügt auf 100 ccm nochmals 4 g KOH hinzu und nochmals etwas  $H_2O_2$  und kocht wiederum. Dann säuert man mit so viel HCl an, daß in 100 ccm Fl. ca. 20 ccm freie Salzsäure enthalten ist, setzt dazu 1—1,5 g KJ und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $Na_2S_2O_3$  unter Anwendung luftfreien Wassers. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 202—8. 25/5. [11/4.] Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) MEUSSER.

**F. Ulfers, Zur Kenntnis der Tonerdesilicate. Herrn E. Jordis zur Erwiderung.** (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 220; C. 1908. I. 1366. 2131.) Der Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung ist lediglich polemischer Natur. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 549—52. 14/5.) POSNER.

**Karl Tangl, Über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase bei hohem Druck.** Es wurden die DEE. von Wasserstoff, Stickstoff u. Luft bei Drucken bis zu 100 Atm. nach der früher beschriebenen Methode bestimmt (Ann. der Physik [4] 23. 559; C. 1907. II. 664). Der CLAUDIUS-MOSSOTISCHE Ausdruck bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Extrapoliert man aus den für höhere Drucke gefundenen Zahlen auf den Wert für eine Atmosphäre, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit dem Quadrate des Brechungsindex für lange Wellen. In einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff ist die dielektrische Polarisierung gleich der Summe der Polarisierungen der Bestandteile. (Ann. der Physik [4] 26. 59—78. 12/5. [15/3.]) SACKUR.

**E. Grüneisen, Über die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme der Metalle.** Vf. findet folgende empirische Beziehung für eine größere Reihe von Metallen: Der Quotient aus dem Ausdehnungskoeffizienten u. der spezifischen Wärme eines Metalls ist von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Wärmeausdehnung ist daher nur dann durch eine quadratische Temperaturfunktion darstellbar, wenn die spez. Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Die Veränderlichkeit von Ausdehnungskoeffizient u. spez. Wärme muß also auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden. Für den fl. Aggregatzustand scheint diese Beziehung nicht zu gelten. (Ann. der Physik [4] 26. 211—16. 12/5. [16/4.] Charlottenburg.) SACKUR.



Otto Ruff u. Julian Zedner, *Über die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak*. Zur Ergänzung früherer Verss. (vgl. RUFF, GEISEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 828; C. 1906. I. 1143.) haben Vff. die Siede- und Schmelzpunktskurven der  $\text{NH}_3$ -Lsgg. von K, Na u. Li bei den verschiedensten Konzentrationen aufgenommen. Die auf Grund dieser Beobachtungen gezeichneten Siedekurven, sowie das Zustandsdiagramm der Na-Lsgg., mit Temperatur u. Konzentrationen als Koordinaten, sind abgebildet. — Bei geringen Konzentrationen weichen die Siedekurven von dem n. Verlauf nur wenig ab; jedoch schon bei Konzentrationen von etwa 8 Atomprozentem Metall wird der Kp. mit steigender Konzentration anormal stark erhöht. Erklären läßt sich dieses Verhalten vielleicht durch die Annahme, daß die Metalle mit  $\text{NH}_3$  Verbb. bilden, durch welche die aktive M. des Lösungsmittels mit zunehmender Konzentration an Metall in starkem Maße herabgesetzt u. damit auch der Dampfdruck der Lsg. stark erniedrigt wird. Aus dem Verlauf der Kurven kann man ersehen, daß die eventuellen Verbb. von Li u. Na etwa gleich viel  $\text{NH}_3$ , aber weniger als die K-Verb. enthalten.

Das Zustandsdiagramm veranschaulicht deutlich das Gesamtverhalten der Na- $\text{NH}_3$ -Lsgg. unterhalb ihrer Siedetemperatur bei Atmosphärendruck im ganzen Konzentrationsgebiet bis zur Sättigung an Metall. Über  $-46^\circ$  existiert in diesem ganzen Gebiete nur eine fl. Phase; bei tieferen Temperaturen jedoch erfolgt eine Trennung in zwei fl. oder eine feste u. eine fl. Phase. Die fl. Phasen unterscheiden sich voneinander durch Konzentration, Farbe u. D. Bei größeren Konzentrationsunterschieden ist die an Na konzentriertere Phase spezifisch leichter und undurchsichtig bronzefarben; die andere, verdünntere, dagegen spezifisch schwerer und in sehr verd. Lsgg. durchsichtig u. tiefblau. Mit sinkender Temperatur wächst der Konzentrationsunterschied der beiden fl. Phasen ganz bedeutend; die verdünntere  $\text{NH}_3$ -Lsg. hat bei ihrer scheinbaren Erstarrungstemperatur nur noch etwa 0,7 Atomprocente, während die konzentriertere zur selben Zeit etwa 16 Atomprocente enthält, d. h. schon beinahe mit Metall gesättigt ist. Die feste Phase besteht aus festem, wahrscheinlich reinem  $\text{NH}_3$ .

Aus dem Diagramm ergibt sich etwa Folgendes. Lsgg. mit kleinerer Konzentration als 0,7 Atomprozenten Na scheiden beim Abkühlen zunächst festes  $\text{NH}_3$  aus, während sich die Mutterlauge an Metall anreichert, bis schließlich die Sättigung an Na erreicht ist u. völlige Erstarrung eintritt (Eutektikum). — Kühlt man Lsgg. ab, die 0,7 bis ca. 16 Atomprocente Na enthalten, so erfolgt erst Scheidung in zwei fl. Phasen. Jede derselben ändert dann zugunsten der anderen ihre Konzentration weiter, bis bei beiden die Abscheidung von reinem, festem  $\text{NH}_3$  erfolgt; unter fernerer B. geringer Mengen festen Ammoniaks wird dann das Eutektikum erreicht. — Aus Lsgg. mit 16—16,7 Atomprozenten Na scheidet sich unterhalb  $-81^\circ$  nur festes  $\text{NH}_3$  aus, bis zur Erreichung des Eutektikums. Letzteres [vielleicht die Verb.  $\text{Na}(\text{NH}_3)_6$ ] bildet eine M. von bleifarbenen, metallglänzenden Krystallen, die beim Schmelzen in eine bronzefarbene Fl. übergehen. — Im Gegensatz zu den Siedekurven, läßt das Zustandsdiagramm nicht ohne weiteres einen Schluß zu auf die Existenz einer chemischen Verb. zwischen Na u.  $\text{NH}_3$ . Eine solche, wohl denkbare, feste Verb. wird entweder erst unterhalb des F. des festen  $\text{NH}_3$  stabil, oder die Löslichkeit des  $\text{NH}_3$  in der festen Verb. ist bei deren unter dem F. des  $\text{NH}_3$  liegenden Erstarrungstemperatur so klein, daß das Eutektikum der Verb. mit dem  $\text{NH}_3$  praktisch mit der Erstarrungstemperatur der reinen Verb. selbst zusammenfällt. Unter der zweiten Voraussetzung ergibt sich aus dem Zustandsdiagramm die Zus.  $\text{Na}\cdot 5\text{NH}_3$  (16,7 Atomprocente) für die feste Verb. Aus dem Diagramm ist gleichfalls zu ersehen, daß die Löslichkeit des Na in der Verb. bei ihrem F. ( $-111^\circ$ ) praktisch gleich 0 ist, u. daß die Verb. oberhalb ihres F. unter Ausscheidung von Na dissoziiert.

Zu den Kp.-Bestst. wurde der von BECKMANN für seine Bestst. in fl. Cl benutzte App. verwendet. Man destillierte das durch Na getrocknete  $\text{NH}_3$  durch das eingeschmolzene Einleitungsrohr hinein; die Kühlung des als Rückflußkühler dienenden Kugelrohrs geschah durch festes  $\text{CO}_2$  + A. Gegen Feuchtigkeit schützte ein mit Na und Natronkalk beschicktes Trockenrohr; bei der Unters. der K-Lsgg. mußte in dieses, zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs, H eingeleitet werden, was bei Li u. Na nicht erforderlich war. Das mit einem Glasmantel umgebene Siedegefäß befand sich in einem Bad von A., der durch Einwerfen von festem  $\text{CO}_2$  bis wenig unter die Temperatur des sd.  $\text{NH}_3$  abgekühlt wurde. Zur Best. der Temperaturen diente ein BECKMANN'sches Thermometer; abgelesen wurde stets, wenn das äußere Bad  $-38^\circ$  hatte. — Nachdem der Kp. des  $\text{NH}_3$  bestimmt war, kühlte man dieses wieder ab und gab dann eine in einem mit H gefüllten Wägegläschen gewogene Menge Alkalimetall hinein, derart, daß dabei der Innenraum des App. nicht mit der Atmosphäre in Berührung kam. War der Kp. ermittelt, so führte man eine weitere Portion Metall ein u. s. f.; in einer Versuchsreihe wurden 3—6 Bestst. ausgeführt. Die verwendete  $\text{NH}_3$ -Menge betrug in der Regel 10—14 g; der Kp.<sub>760</sub> lag bei  $-33,45^\circ$ . — Zur Ermittlung der verwendeten  $\text{NH}_3$ -Menge destillierte man dieses zum Schluß in überschüssige HCl von bekanntem Gehalt u. titrierte zurück.

Die auf diese Weise für die Lsgg. von Na, H u. Li in  $\text{NH}_3$  gefundenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. Um einen Einblick in die *Molekulargrößen der gelösten Metalle* zu erhalten, bestimmte man die Siedepunktskonstante des  $\text{NH}_3$  mit Anilin zu 3,3—3,6. Alsdann errechnet sich, bei Konzentrationen von 1—8 Atomprozenten Metall, für das Mol.-Gew. von Li und K der etwa einfache bis doppelte, von Na der ein- bis vierfache Wert des Atomgewichts. — Die Siedekurve erreicht ihr Ende beim Kp. der an Metall gesättigten Lsg. (Na: 15,1; K: 17,5; Li: 25,5 Atomprocente). Der Kp. der gesättigten Lsg. ist zugleich die Temperatur, bei welcher der erste Angriff von  $\text{NH}_3$  auf das Metall stattfindet. — Vff. beschreiben eingehend den zu den Gefrierpunktbestst. benutzten App. (BECKMANN); die Temperaturmessung geschah durch Best. der EMK. eines geeichten Kupfer-Konstantan-elementes. — Bei allen drei Metallsgg. zeigen sich ähnliche Verhältnisse, nur lassen sich diese beim Na bei weitem am besten experimentell verfolgen; die beobachteten Werte sind tabellarisch geordnet. — Die Temperatur völliger Mischbarkeit beider Phasen kann man bei Na-Lsgg. fast im ganzen Konzentrationsgebiet bestimmen, indem man Lsgg. von bekanntem Gehalt erst bis zur B. der Phasen abkühlt und dann wieder bis zu der betreffenden Temperatur erwärmt. Wegen der verschiedenen Färbung der Schichten läßt sich die völlige Mischbarkeit daran erkennen, daß die beiden Farben in eine einzige übergehen. Vff. schildern die Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn sich Na in schmelzendem  $\text{NH}_3$  ( $-76^\circ$ ) löst; die Mischungstemperaturen der Schichten bei verschiedenen Na-Konzentrationen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1948—60. 13/6. [12/5.] Danzig. Anorg. u. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

**L. Hackspill, Über ein neues Calciumsilicid.** Zur Darst. des neuen Calciumsilicids erwies sich folgender Weg als der beste. Ein zylindrisches Stück Ca, welches in eine eiserne Röhre von der Form u. Größe eines gewöhnlichen Reagensglases hineingedreht worden ist, wird der Länge nach durchbohrt u. in die 4 bis 5 mm weite Öffnung ein Gemisch von pulverisiertem Si u. gefeiltem Ca mit Hilfe eines Eisenstabes hineingepreßt. Das Ganze wird darauf in einer schwach geneigten Porzellanröhre auf  $1000^\circ$  erhitzt, das Reaktionsprod. mit Zuckerwasser behandelt u. der krystallinische Rückstand rasch mit A. und Ä. gewaschen. Kleine Nadeln von der Zus.  $\text{Si}_2\text{Ca}_3$ , D.<sup>14</sup> 1,64, leicht pulverisierbar. Durch Halogene wird das Silicid bereits in der Kälte, durch O bei Rotglut angegriffen, durch Mineralsäuren

selbst in stark verd. Zustände unter Entw. selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe, unter denen sich wahrscheinlich der fl. Siliciumwasserstoff von LEBEAU befindet, lebhaft zers. Bei der Einw. irgend welcher S. auf das Silicid hinterbleibt in allen Fällen weißes Silicon, welches man aus  $\text{Si}_2\text{Ca}$  nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 619—21. 5/6.) DÜSTERBEEN.

Viktor Hoeller, *Untersuchungen über den langwelligen Teil des Bariumspektrums.* Die Unters. wurde mit einem großen ROWLANDSchen Konkavgitter ausgeführt; die erhaltenen Wellenlängen werden tabellarisch mitgeteilt. Das Bogenspektrum ist kein Linienspektrum, sondern besteht aus einer Anzahl von Linien, die gemäß der DESLANDRESSchen Formel zu Banden geordnet sind. Diese Banden gehören wahrscheinlich nicht dem Oxyd, sondern dem Metall an. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 217—35. Mai. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

W. Fraenkel, *Über Silicium-Aluminium-Legierungen.* Vf. schmolz zur thermischen Analyse 98,74%ig. Al und 96,61%ig. Si zusammen. Al u. Si sind fl. in allen Verhältnissen mischbar und bilden keine Verbb. miteinander. Si scheint mit Al bis etwa 2% Al Mischkristalle zu geben, Al mit Si höchstens bis  $\frac{1}{2}$ % Si. Eutektikum 578° und 10% Si. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 154—58. 25/5. [17/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

B. F. Weinland und Th. Schumann, *Über Sulfatochromchlorid.* Man kannte bisher ein grünes Chlorochromsulfat der Formel  $\left[\text{Cr}_5^{\text{Cl}}\text{H}_4\text{O}\right]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vergl. z. B. Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 251; C. 1906. I. 901 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3091; C. 1907. II. 881), in dem  $\text{SO}_4$  als Ion fungiert. Die Vf. haben versucht eine Verb. herzustellen, bei welcher das Cl als Ion fungiert. Sie erhitzen dazu violettes Chromisulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  auf 80°, bis es nur ca. 13,5 Mol. W. enthält. Von diesem Salze stellten sie eine konz., was. Lsg. her, ließen sie drei Stunden stehen und leiteten unter starker Kühlung HCl ein; es scheidet sich das Sulfatochlorid als feines Kryställpulver mit schmutzgrüner Farbe aus, das in W. mit grüner Farbe ll. ist. Aus der was. Lsg. wird das gesamte Cl durch  $\text{AgNO}_3$  niedergeschlagen. Von der Schwefelsäure werden in 1—2%ig. Lsg. nur ca. 2% niedergeschlagen. Das Salz ist also als Sulfatopentaquochromchlorid,  $\left[\text{Cr}_5^{\text{SO}_4}\text{H}_4\text{O}\right]\text{Cl}$ , zu bezeichnen.

Anhang. N. BJERBUM hat aus einer gekochten Lsg. des grünen Dichlorochromchlorids,  $[\text{CrCl}_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Zusatz von mit HCl gesättigtem Ä. ein Monochlorochromchlorid,  $[\text{CrCl}(5\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt als hellgrünes, feines Pulver (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 596; C. 1907. II. 1482). Die Vf. haben durch nicht zu langes Einleiten von HCl in die gesättigte, stark abgekühlte Lsg. des grünen Chlorpentaquochromsulfats ein feinnadliges Salz der Zus.  $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten, das wahrscheinlich ebenfalls ein Monochlorochromchlorid ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 176—82. 25/5. [31/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms. V. Stereoisomere Aquo- und Hydroxosalze.* In der dritten Abhandlung (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 261; C. 1908. I. 333) hat Vf. die Beziehungen der stereoisomeren Aquo- u. Hydroxosalze zu den übrigen Reihen stereoisomerer Salze erörtert. In der vorliegenden Arbeit werden die Darstellungsweisen und Eigenschaften dieser Salze beschrieben. 1. Darst. und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Cis-Reihe. Zur Darst. des Dibisaquobromids löst man am besten Bromobisaquobromid in W. und läßt stehen.

Dann setzt man Pyridin hinzu u. führt das ausgeschiedene basische Bromid durch HBr in das Dibisaquobromid über; rotorange glänzende Tafeln,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$ . — Chlorid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_3$ , ebensolche Krystalle. — Durch blaues, oxalsaures Chromkali oder Kaliumchromrhodanid entstehen die Verb.  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , violettbraune Blättchen, und  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] [\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ , erdbeerfarbiges Pulver. Die Halogenide werden in wss. Lsg. durch Pyridin zers. und durch Mineralsäure regeneriert nach der Gleichung:  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_3 \rightleftharpoons \left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_3 + \text{HX} + \text{H}_2\text{O}$ .

2. Darst. und Konstitution der Salze der Transreihe. Man geht zweckmäßig vom Transdibromobromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \right]$ , aus (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 271; C. 1908. I. 335), löst in W., fällt mit Pyridin, entfernt das KBr aus dem Nd. mit 50%ig. A. u. behandelt den Nd. mit HBr braunstichig, orange, prismat. Nadeln, denen die Formel  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$  zuzuschreiben ist. Durch A. oder über  $\text{P}_2\text{O}_5$  verliert das Salz  $2\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von n. Transdiaquobromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$ . Aus dem Transhydroxyaquobromid entsteht durch HCl das braunorange gefärbte Chlorid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_3$ . Die Diaquosalze lösen sich sehr leicht in W. unter Hydrolyse, aus der Lsg. erhält man durch KJ Hydroxoquojodid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{J}_3$ . Auch bei der Transreihe existieren die Beziehungen:  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right]^{+++} \rightleftharpoons_{\text{HBr}} \left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right]^{++} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ . Das basische Bromid läßt sich durch doppelte Umsatzreaktionen wie das der cis-Reihe in die fleischfarbenen Verbindungen  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{S}_2\text{O}_8$  und  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{J}_2$  überführen. Vf. vergleicht die isomeren Aquosalze u. hebt hervor, daß die Abspaltung von  $2\text{H}_2\text{O}$  in die Diaquosalze und dessen Einschlebung bei den Diacidosalzen der Diäthylendiaminchromreihe ohne sterische Umlagerung vor sich geht. Bei den isomeren Hydroxosalzen stimmen die Halogenide der beiden Reihen in ihrem Wassergehalt nicht überein. Die der Cisreihe, abgesehen vom Dithionat, besitzen ein  $\text{H}_2\text{O}$  mehr und sind als Bisaquosalze aufzufassen. Die Cis-Salze gehen beim Erhitzen auf  $100-120^\circ$  unter Abspaltung von W. in die blauvioioletten, komplexen Dioldichromsalze  $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{en}_4]\text{X}_4$  über, die Transsalze bleiben hierbei unverändert.

5. Zwei neue Strukturisomerien bei Chromsalzen. a) Hydratisomerie. Die beiden besprochenen Diäthylendiaminchrombromide haben die gleiche empirische Formel  $\text{CrBr}_3 + 2\text{en} + 2\text{H}_2\text{O}$  und haben die Konstitutionen:

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$ , bordeauxrot,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$ , braunorange (Transdiaquobromid).

Das erstere entsteht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3828; C. 1907. II. 1590) aus Cisdibisaquobromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{H}_4 \\ \text{O}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$ , indem ein Br Ionencharakter verliert. Das isomere Transdiaquobromid entsteht aus der entsprechenden Transverb. über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , jedoch ohne Funktionsänderung des einen Br. Bromobisaquobromid geht beim Eindampfen mit HBr in violettes Cisdibromobromid,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}$ , das isomere Transdiaquobromid in grünes Transdibromobromid über.

b) Koordinationsisomerie. Oben wurde das in violettbraunen Blättchen krystallisierende Salz,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , erwähnt. Es ist nun gelungen, dazu ein im Verhalten gänzlich verschiedenes Trioxalatochromiat,  $[\text{Cren}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot [\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , herzustellen, welches gelbrote Kryställchen bildet und aus Oxalatochlorid und rotem, oxalsaurem Chromkalium entsteht. Das erstere Salz ist swl. mit rötlichgrauer Farbe, das gelbrote mit gelbroter Farbe erheblich leichter. Charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten gegen KJ.

Experimenteller Teil gemeinsam mit Prade u. Stern. a) *Cisdibisaquodiäthylendiaminchromisalze*. Chlorid,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$ , durchsichtige, orangerote Tafeln. — *Cisdibisaquodiäthylendiaminchromibromid*,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_3$ . Durch längere Einw. von HBr-Dämpfen erhält man saures Bromid der Transdibromreihe in grünen Täfelchen. — *Hexarhodanatochromiat*,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . B. aus der mit Eg. angesäuerten wss. Lsg. des Bromids mit Kaliumchromrhodanid; erdbeerfarbiges Pulver. — *Trioxalatochromiat*,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . B. analog wie voriges mit blauem, oxalsaurem Chromkalium; violettblaue Blättchen. — *Oxalatodiäthylendiaminchromdiaquodioxalatochromiat*,  $[\text{Cren}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . B. aus gleichen Gewichtsmengen Oxalatochlorid und oxalsaurem Chromkalium in gesättigten wss. Lösungen und absolutem A. Gelbrote, glänzende, in W. ll. Krystalle. b) *Cishydroxoquodiäthylendiaminchromisalze* u. *Cishydroxobisaquodiäthylendiaminchromisalze*. *Hydroxoquodithionat*,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ . B. aus Bromobisaquobromid, gelöst in Wasser + Pyridin, auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zur Lösung, oder aus Cisdichlorochlorid in analoger Weise oder aus Cishydroxobisaquobromid. Bordeauxrote, in W. wl. Nadelchen. — *Hydroxobisaquochlorid*,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{Cl}_2$ . Darst. aus einer konz. wss. Lsg. des Cisdibisaquochlorids,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$ ; rote, in W. sl. Kryställchen. — *Hydroxobisaquobromid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3828; C. 1907. II. 1590). — *Hydroxobisaquojodid*,  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{J}_2$ . B. aus der wss. Lsg. des Bromids + KJ; bordeauxrote, in W. ziemlich ll. Krystalle. c) *Transdibisaquodiäthylendiaminchromisalze* u. *Transdiaquodiäthylendiaminchromisalze*. Chlorid,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$ . B. aus Transhydroxoquobromid und konz. HCl rötlich-braunes Pulver, das man aus konz. wss. Lsg. durch konz. HCl umfällt. Braunstichig orangerote Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. Erfolgt die Abscheidung langsam, so entstehen daneben durchsichtige, nicht verwitternde, braunorange Krystalle. Das Salz löst sich in Wasser sehr leicht mit saurer Rk. Über weitere Rkk. des Salzes vergleiche das Original. — *Bromid*,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$  und  $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_3$ . B. aus Transhydroxoquobromid,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$ . B. durch Verreiben mit konz. HBr prismatische, orange Nadeln, die in W. unter saurer Rk. l. sind. Behandelt man sie mit A., oder bewahrt man sie über  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf, so zerfallen sie zu einem hellrötlichbraunen Pulver unter Verlust von 2 Mol. Wasser. d) *Transhydroxoquodiäthylendiaminchromisalze*. *Bromid*,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2) \cdot (\text{OH})]\text{Br}_2$ . Bildung aus grünem Transdibrombromid, dessen wss. Lsg. läßt man stehen, bis die grüne Farbe in Braunrot übergegangen ist, dann sättigt man mit KBr und fügt das gleiche Volumen Pyridin hinzu. Fleischfarbiger Nd., den man zur Entfernung des KBr mit W. und 50%ig. A. wäscht. Analog verfährt man mit graugrünem Transdichlorochlorid, als Ausgangsmaterial, dessen Lsg. man aber kurz kocht. Geht man schließlich von braunorangem Transdibisaquobromid aus, so gibt man zu dessen wss. Lsg. einen Überschuß von Pyridin. Die fleischfarbenen Krystalle lösen sich in Wasser mit gelbroter Farbe zu einer neutralen Fl. — *Jodid*,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{J}_2$ . B. aus der wss. Lsg. des Bromids durch KJ; seidenglänzende, fleischfarbene Blättchen, die im W. swl. sind. — *Dithionat*,  $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ . B. aus der konz. wss. Lsg. des Bromids durch festes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; prismatische bis kompakte, fleischfarbene, in W. mit gelbroter Farbe l. Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 228—56. 25/5. [14/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

**William Marrs Hooton**, *Die Zersetzung des Ammoniumdichromats durch Hitze.*

Es wird allgemein angenommen, daß *Ammoniumdichromat* bei der Entzündung quantitativ in Stickstoff, Wasser u. Chromsesquioxyd zers. wird; aber schon DABBY zeigte, 1849, daß stets etwas Ammoniak frei wird, und die neue Unters. ergibt, daß die gasigen Zersetzungsprodd. immer beträchtliche Mengen Sauerstoff und Oxyde des Stickstoffs enthalten. Auch ist der feste Rückstand nicht homogen; er enthält braune Flocken und gibt bei Rotglut W. ab. Wenn man das Salz vorsichtig an der Luft erhitzt, ohne die Entzündungstemperatur (190°) zu erreichen, so zersetzt es sich langsam unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Das Endprod. ist ein *Chromdioxydhydrat*,  $2\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ein glänzendes, schwarzes Pulver, das beim starken Erhitzen in W., Sauerstoff u. Sesquioxyd zerfällt, ohne daß hierbei Erglügen eintritt; beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es Chlor und gibt mit wss. Kaliumhydroxyd Kaliumchromat und Chromhydroxyd. Erfolgt das Erhitzen unter Ausschluß von Luftsauerstoff, so entsteht ein grünlichschwarzes Pulver von der Zus.  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , das bei 400° unter Verglimmen W. abspaltet, gegen sd. W. u. wss. KOH beständig ist und durch h. Salzsäure nur langsam angegriffen wird, wobei kein Chlor entsteht. (Proceedings Chem. Soc. 24. 27. 14/2.) FRANZ.

**E. Gumlich**, *Über die magnetischen Eigenschaften einer von Herrn Dr. Kreuzler hergestellten Probe reinen Eisens.* Cf. KREUSLER, S. 20. Die Messungen werden an einem ca. 15 cm langen Draht von 0,09 mm Durchmesser nach der ballistischen Methode vorgenommen. (Genauigkeit infolge der großen Korrekturen 2–3%) Die magnetischen Eigenschaften des reinsten Eisens sind nicht gut. Die Permeabilität ist durchweg relativ gering, die Koerzitivkraft und der Hysteresisverlust ziemlich beträchtlich. Der noch in dem Fe befindliche Wasserstoff kann schädlich wirken, ferner ist das Fe zum Austreiben des Wasserstoffs sehr hoch erhitzt worden (als Draht in einer Glühbirne auf Gelbglut). (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 371–76. 30/5. [15/5.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

**R. Goldschmidt**, *Elektrolysen auf geneigten Flächen.* Bei der Elektrolyse des *kieselfluorwasserstoffsäuren Zinks* ist zur Vermeidung einer brüchigen Metallausscheidung eine besonders starke Reibung der Fl. gegen die Kathode anzustreben. Zu dem Zweck verwandte Vf. eine U-förmige, mit Rinnen versehene Zelle aus beliebigem Metall, die gleichzeitig als Kathode diente, eine reine Zn-Platte bildete die Anode, die sich dicht an die Kathode anschmiegte. Zwischen den Elektroden zirkulierte der Elektrolyt (Kieselfluorwasserstoffsäure von 20° Bé. neutralisiert mit ZnO oder  $\text{ZnCO}_3$ ). Die Zelle war so gestellt, daß die Elektroden geneigte Flächen bildeten. Mittels eines Pumpwerkes wurde der Elektrolyt im Kreislauf dauernd durch die Zelle getrieben. Die Resultate zeigten, daß die Brüchigkeit des kompakt, mit fast theoretischer Stromausbeute niedergeschlagenen Zn auf diese Weise in Ggw. des Si vermieden wurde. Die Analysenangaben vergleiche im Original. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 138–45. April. [18/3.]) LOB.

**H. Lührig und W. Becker**, *Über das Verhalten künstlicher und natürlicher zeolithartiger Körper gegen wässrige Lösungen von Mangansulfat.* I. Versuche mit künstlichen Aluminatsilicaten. Zu den Verss. diente eine nach dem Verf. von GANS (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeset. 8. 103 u. Chem.-Ztg. 31. 355; C. 1907. I. 1644 u. 1645 u. Chem.-Ztg. 31. 691) hergestelltes Calcium-Aluminatsilicat, von RIEDEL & Co., Berlin, als „Permutit“ in den Handel gebracht. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß je 10 g Permutit in einem Meßkolben von 200 ccm Inhalt mit gemessenen Mengen (25–30 ccm) einer Mangansulfatlg. bekannten Gehalts längere Zeit stehen gelassen wurden. Es gelangten bei den

einzelnen Versuchsreihen 0,2379, 0,5948 u. 0,7788 Mangansulfat zur Umsetzung mit je 10 g Permutit. Dann wurde zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen in je 50 ccm der Gehalt an Mn nach dem KNORRESchen Verf. (Vf., Pharm. Zentralhalle 48. 137; C. 1907. I. 1287) bestimmt. Die qualitativen Prüfungen auf Mn geschahen nach MARSCHALL (l. c.). Zur Regenerierung des Permutits wurde er in ähnlicher Weise mit 15%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. oder mit 10%ig. Lsg. von kristallisiertem Magnesium- oder Natriumsulfat oder mit konz. Chlorammoniumlsg. behandelt; hierbei ging meist alles aufgenommene Mn wieder in Lsg. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß Mangansulfat je nach der Konzentration der Lsg. in wechselnder, meist aber mit dieser steigender Menge von Permutit im Austausch gegen andere Basen aufgenommen wird, wobei die Zeit der Einw. keine wesentliche Rolle zu spielen scheint. Eine völlige Austauschbarkeit des aufgenommenen Mn findet selbst bei wiederholter Behandlung mit starken Salzlsgg. nicht statt. Die bei einmaliger Behandlung vom Silicat aufgenommenen Mengen Mangansulfats schwanken bei der angegebenen Versuchsanordnung zwischen 2,23—6,96%. Die absoluten Mengen sind aber erheblich größer, da bei den Regenerationen nur ein Teil des aufgenommenen Mn wieder entfernt wird. Die Aufnahmefähigkeit des Permutits ist aber relativ u. absolut größer, wenn das Mangansulfat in sehr verd. Lsg. langsam hindurchfiltriert. Die gleichzeitige Ggw. größerer Mengen anderer Basen in der Lsg. vermindert meist die Aufnahmefähigkeit des Permutits für Mangansulfat. Bei einem praktischen Vers. in größerem Maßstabe schied sich das Mn innerhalb der Silicatschicht zum Teil als Superoxydhydrat aus, wodurch Verstopfung der Filterschicht herbeigeführt wurde. Eine Entmanganung des W. ist auf diesem Wege im großen nicht durchzuführen, wengleich im kleinen praktisch manganfreies W. erhalten wird.

II. Versuche mit verwittertem Porphyrtuff. Das Gestein enthielt 72—77%  $\text{SiO}_2$ ; es wurde bis Hirsekorngroße zerkleinert und gesiebt, dann mit 5%ig. HCl und hierauf mit Kalkwasser vorbehandelt. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen wurden je 100 g davon in Meßkolben von 500 ccm Inhalt gegeben u. mit 25—100 ccm einer Mangansulfatlsg. stehen gelassen. Es gelangten hierbei 0,5948, 1,1896, 1,7844 und 2,3792 g Mangansulfat zur Rk. Die Ergebnisse der in gleicher Weise, wie unter I angegeben, durchgeführten Verss. sind, daß sich das natürliche zeolithische Gestein dem künstlichen Zeolith ganz ähnlich verhält, nur ist die austauschende Kraft des letzteren bis zehnmal so groß als bei ersterem. (Chem.-Ztg. 32. 514—16. 27/5. 531—32. 30/5. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Wl. Ipatiew, *Reduktion und Oxydation von Nickeloxiden bei gewöhnlichem und bei hohem Druck.* Vf. hat gezeigt, daß katalytische Rkk. der Dehydrogenisation u. der Hydrogenisation (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1270. 1281; C. 1907. II. 2036) in Ggw. von Metalloxyden vor sich geht. Er versucht jetzt, festzustellen, welche Veränderungen das angewandte Metalloxyd dabei erleidet, da eine Reduktion zu metallischem Nickel jedenfalls nicht stattfindet. Es wurde zu diesem Zweck zunächst die Reduktion der Nickeloxyle durch Wasserstoff unter verschiedenen Drucken studiert, da sich die letzten Arbeiten von MOISSAN über diesen Gegenstand als irrtümlich erwiesen haben. Die von KAHLBAUM bezogenen Nickeloxylepräparate wechselten stark in ihrer Zus. Sie enthielten viel mehr Nickel, als der Formel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  entspricht. In einem Fall entsprach der Nickelgehalt sogar der Formel NiO. Gewöhnlich enthalten die Präparate bis 6% sehr fest gebundenes W. und bestehen offenbar hauptsächlich aus NiO mit wenig  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Metallisches Nickel war nicht vorhanden; es läßt sich neben Oxydul und Oxyd durch das Auftreten von Stickstoffoxyden beim Behandeln mit farbloser Salpetersäure (D. 1,4)

nachweisen. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Reduktion des Nickeloxys bei  $170^{\circ}$ . Die von MOISSAN behauptete B. von  $Ni_2O_4$  bei  $190^{\circ}$  entspricht nicht den Tatsachen. Es entsteht bei dieser Temperatur schon metallisches Nickel. Das käufliche Nickeloxydul wird bei  $200^{\circ}$  nicht reduziert. Das käufliche Nickeloxyd läßt sich daher nicht vollständig zu Metall reduzieren. Bringt man das Reduktionsprodukt mit Luft oder Sauerstoff in Berührung, so tritt je nach der Temperatur, bei welcher das Prod. erhalten wurde, mehr oder weniger energische Oxydation unter Wärmeentw. und (wenn unter  $270^{\circ}$  erhalten) Entzündung ein. Hierbei entsteht nicht, wie MOISSAN angibt, Oxyd, sondern Oxydul, das noch reduziertes Nickel enthält. Eine weitere Oxydation läßt sich bis  $480^{\circ}$  nicht erreichen. Feuchter Sauerstoff oxydiert leichter als trockener. Bei hohem Druck beginnt die Reduktion von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei  $170-180^{\circ}$ . Bei  $210^{\circ}$  findet fast völlige Reduktion zu metallischem Nickel statt. Nickeloxydul wird unter hohem Druck schon bei  $172^{\circ}$  zu metallischem Nickel reduziert, doch verliert es seine Reduktionsfähigkeit durch vorheriges Glühen. Auch bei Hochdruck läßt sich Nickeloxydul noch bei  $450^{\circ}$  nicht zu Oxyd oxydieren.

Nickeloxyd übt bei der Vereinigung von O und H zu  $H_2O$  eine katalytische Wrkg. aus. Das Nickeloxyd wird hierbei teilweise reduziert. Bei der Hydrogenisation von Bzl. bei  $172-250^{\circ}$  erfährt das Nickeloxyd eine sehr geringe Reduktion. Bei hohem Druck geht dagegen die Reduktion schon bei  $200^{\circ}$  fast bis zu Ende. Nickeloxydul wird bei  $172^{\circ}$  bei Ggw. von Bzl. zu metallischem Nickel reduziert, wenn es nicht vorher geglüht war. Die weiteren Verss. zeigen, daß die Nickeloxyde stärker katalytisch wirken, als reduziertes Nickel. Wahrscheinlich wird auch aus reduziertem Nickel durch die Ggw. von Oxyden zunächst aus Oxyd u. Wasserstoff W. und Metall gebildet. W. und Metall liefern in statu nascendi wieder Metalloxyd und Wasserstoff, welch letzterer hydrogenisierend wirkt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 513—32. 14/5. [25/2.] Petersburg. MICHAJLOWsche Artillerieakad.) POSNER.

C. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe, *Über die Dispersion von Quecksilber-, Schwefel-, Phosphordampf und Helium*. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 202; C. 1907. II. 126.) In einer früheren Unters. waren die Brechungsexponenten verschiedener Elementardämpfe mittels des JAMINSchen Interferometers bestimmt worden. Mittels einer wesentlich verbesserten Methode werden nunmehr die Brechungsexponenten der Elemente *Quecksilber, Schwefel, Phosphor* und *Helium* im Dampfzustande für die verschiedenen sichtbaren Wellenlängen bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

$$\begin{array}{l}
 \text{Quecksilber } n - 1 = 0,001755 \left( 1 + \frac{2,265}{\lambda^2 \cdot 10^{10}} \right) \\
 \text{Schwefel } . \quad . \quad . \quad = 0,001046 \left( 1 + \frac{2,125}{\lambda^2 \cdot 10^{10}} \right) \\
 \text{Phosphor } . \quad . \quad . \quad = 0,001162 \left( 1 + \frac{1,53}{\lambda^2 \cdot 10^{10}} \right) \\
 \text{Helium } . \quad . \quad . \quad = 0,0000347 \left( 1 + \frac{2,4}{\lambda^2 \cdot 10^{11}} \right) .
 \end{array}$$

(Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 411—19. 25/5. [20/2.\*] University College. Physik. Lab. London.) SACKUR.

W. Herz u. F. Kuhn, *Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen VI*. (Forts. von HERZ u. ANDERS, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 271; C. 1907. II. 1294.) Vff. bestimmten wie früher *Löslichkeiten, Dichten* und *innere Reibung* von *Mercurichlorid, -bromid, -jodid, -cyanid* in Gemengen von wasserfreiem Methylalkohol und A. —



*Methylalkohol*:  $K_p$ .<sup>747.8</sup> 64,2°;  $D$ .<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,7878;  $\eta$  bei 25° 0,628. — *Äthylalkohol*:  $K_p$ .<sup>741.2</sup> 78,0°;  $D$ .<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,7867;  $\eta$  1,22. — *Methylalkohol-Äthylalkoholmischung* 1 : 1:  $D$ .<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,7878;  $\eta$  0,881. Die Dichten der Alkohole und ihrer Gemenge fallen nahe zusammen. Ihre inneren Reibungen zeigen kein Maximum. — *Quecksilberjodid*: A. löst in 10 ccm Lsg. 0,396 Millimol ( $D$ .<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,8038;  $\eta$  1,23); *Methylalkohol* 0,696 ( $D$ .<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,8156;  $\eta$  0,645). — *Methyl- und Äthylalkohol* beeinflussen sich durch Mischung in ihrem Lösungsvermögen nur wenig. Bei Quecksilberchlorid ist dies nicht eindeutig zu erkennen, weil dieses mit dem einen Lösungsmittel (*Methylalkohol*) Verbb. bildet; die gefundene Löslichkeit ist stets größer als die berechnete. (Einzelheiten siehe im Original.) (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 58. 159–67. 25/5. [29/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. Maas u. J. Sand, *Hexarhodanatosalze des Molybdäns. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1501; C. 1908. I. 2083.) Von den beiden Formeln I u. II, welche für die von einer dreibasischen komplexen S. sich ableitenden gelben *Hexarhodanatosalze* in Betracht kommen, hatten sich Vf. für I. entschieden, weil



eine salzsaure Lsg. von reinem  $\text{MoCl}_3$  keine Spur der gelben Salze liefert. Diese entstehen gleichfalls nicht, wenn man die Lsg. erhitzt u. nach dem Abkühlen mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , dann mit  $\text{NH}_3$  versetzt u. filtriert. Läßt man aber die grüne Mo-Lsg. mit viel  $\text{NH}_4\text{CNS}$  bei Luftabschluß ca. 12 Stdn. stehen, so bleibt nach dem Übersättigen mit  $\text{NH}_3$  Mo in Lsg., aus der sich dann gelbes Zn-Salz gewinnen läßt. Dies spricht für die Aquoformel II; die in der zitierten Arbeit beschriebenen Substanzen enthalten also auf 1 Mo je 1 H-Atom mehr als angenommen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1861. 13/6. [15/5.]) JOST.

H. N. Stokes, *Experimente über Löslichkeit, Transport und Ablagerung von Kupfer, Silber und Gold.* Die Verss. wurden in einem besonders konstruierten App. ausgeführt, dessen unterer Teil erwärmt wurde, während der obere kühler blieb. Bei einem Gemisch von Cuprisulfat und gediegen Kupfer setzte sich im kühleren Teil letzteres ab. Das Gleiche geschah beim Erhitzen von Chalcocit und Cuprisulfat und beim Erwärmen von Pyrit und Cuprisulfat (18 Stunden auf 200°). Covellit gab nach 2-tägigem Erhitzen auf 200–230° kein gediegen Kupfer. Siderit und Cuprisulfat erhitzt, lieferten im kühleren Teile gediegen Kupfer, im warmen solches nebst etwas Hämatit und Malachit. Hornblende und Cuprisulfat gaben oben gediegen Kupfer, unten Hämatit. Silber und Cuprisulfat ließen oben gediegen Silber entstehen. Ferrisulfat und Gold gaben nach 52-stdg. Erhitzen auf 200° kein Gold. Mit einer Spur  $\text{NaCl}$  erhitzt, bildeten sich aber nach 40 Stunden im oberen kühleren Teile Goldkrystalle. Beim Erhitzen von Gold und Ferrichlorid war nach 27 Stunden sämtliches Au im oberen Teile niedergeschlagen. (*Econ. Geol.* 1. 644–50; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 248. 23/5. Ref. STUTZER.) ETZOLD.

H. L. Barvir, *Zur Lichtbrechung des Goldes, Silbers, Kupfers und Platins.* Vf. arbeitete nach der von ROSENBUSCH verbesserten DE CHAULNESSchen Methode. Um die nötigen dünnen Schichten von Metallen zu erhalten, wurden 2–3 Tropfen einer konz. wss. Lsg. von Pt-Chlorid, einer verd. von Au-Chlorid, resp. Ag-Nitrat auf ein trockenes Objektglas gebracht und langsam bis zur Eintrocknung erwärmt, dann wurde die Salzschrift mit Nelkenöl befeuchtet und von neuem bis zur Reduktion der Metalle erwärmt. In den erhaltenen durchsichtigen Spiegeln hat das Au eine rötliche, in dickeren Schichten eine bläuliche oder grünliche, das Ag ebenfalls rötliche, in stärkeren Schichten schmutziggelbliche bis fast grünliche, Pt

immer eine grauliche Farbe. Glatte durchsichtige Schichten von Pt und Au wurden auch durch Ausglühen dünner Schichten der entsprechenden Chlorammoniumverbb. erhalten. Durchsichtige Schichten von Cu, Ni und Fe bekommt man mittels eines schwachen galvanischen Stromes auf bereits mit Pt-Spiegeln bedeckten Objektgläsern aus den Lsgg. von Kupfervitriol und Eisen-, resp. Nickelammoniumsulfat. Cu ist grün, Fe gelblich bis schmutzigbraun durchsichtig. Es ergab sich, daß Au, Ag und Pt bedeutend größere Lichtbrechung aufweisen als Luft, der Brechungs-exponent war sogar stets größer als der des Kassiaöles (1,6015). Die konträren Resultate KUNDT'S erklären sich durch die hohe Absorption, die eine Verengung des Spaltbildes von der breiteren Prismenseite her und folglich eine scheinbare Verrückung desselben im negativen Sinne herbeiführen muß. (Sitzungsber. der K. böhm. Ges. der Wiss. 1906. Nr. 2. 14 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. 170—71. 23/5. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

Wilh. Schlett, *Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen derselben.* WIGAND hat die Folgerung der Theorie von RICHARZ bewiesen, daß bei allotropen Formen eines Elementes der größeren Dichte die geringere spezifische Wärme entspricht (Ann. der Physik [4] 22. 64; C. 1907. I. 1007). Da auch durch mechanische Bearbeitung der Metalle Dichteänderungen auftreten, so muß dieser Einfluß auf die spezifische Wärme untersucht werden. Zur Unters. gelangten Bolzen aus Platin u. Nickel, die dann zu verschiedenen starken Drähten ausgezogen wurden. Die mit dem Escalorimeter ausgeführten Verss. ergaben die Richtigkeit der RICHARZ'schen Theorie, doch ist der Einfluß der durch mechanische Behandlung hervorgerufenen Dichteänderung viel geringer als der durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Dichteänderung. Letztere scheint also viel eingreifendere Änderungen des inneren Molekularbaues herbeizuführen, als die mechanische Bearbeitung. Für die Temperaturabhängigkeit der wahren spezifischen Wärmen des Platins u. Nickels wurden zwischen 0 und 300° die folgenden Gleichungen erhalten:

$$\begin{aligned} \text{für Pt} \quad . \quad . \quad . \quad c &= 0,030456 + 0,00002972 t + 0,0000000561 t^2, \\ \text{„ Ni} \quad . \quad . \quad . \quad c &= 0,1028 + 0,0000941 t. \end{aligned}$$

(Ann. der Physik [4] 26. 201—10. 12/5. [1/4.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

F. Ducelliez, *Beitrag zur Kenntnis der Kobalt-Blei-Legierungen.* Es gelang dem Vf. nicht, durch Erhitzen eines stark zusammengepreßten Gemisches von pulverisiertem Co u. fein zerkleinertem Pb im H-Strom auf etwa 1400° eine bestimmte Legierung dieser beiden Metalle zu erhalten. Co u. Pb scheinen sich daher nicht miteinander zu verbinden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 621—22. 5/6.) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole durch Calciumsulfat und Aluminiumsilicat.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 197; C. 1908. I. 1140.) Calciumsulfat. Leitet man Dämpfe von Äthylalkohol über sehr feines, zuvor bei gelinder Hitze entwässertes Gipspulver, das aus absolut farblosen Krystallen hergestellt worden ist, so bilden sich bei 420° pro Minute 13 ccm Gas, welches zu 94,4% aus Äthylen, zu 5,6% aus H besteht. Gewöhnlicher Gips liefert unter den gleichen Bedingungen ein 91,5% Äthylen enthaltendes Gas, während Anhydrit bei 460° kaum 0,5 ccm Gas pro Minute entwickelt, welches außerdem nur 14,3% Äthylen

enthält. Erhitzt man den obigen Gips zuvor eine Stunde im Platintiegel auf Rotglut, so liefert er bei 450° 5 ccm Gas pro Minute mit nur 85% Äthylen. Drei-stündiges Glühen des Gipses bei heller Rotglut hat die Wrkg., daß bei 440° überhaupt noch keine Gasentw. zu bemerken ist und daß bei 485° pro Minute kaum 4,5 ccm Gas mit nur 28,8% Äthylen gebildet werden. Die katalytische Dehydratation des A. durch  $\text{CaSO}_4$  scheint also durch die B. temporärer Hydrate dieses Sulfats bedingt zu sein, die eine um so schwierigere ist, je mehr der Gips durch starkes oder lang anhaltendes Erhitzen die Fähigkeit zur Wasseraufnahme einge-büßt hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Di- u. Tricalciumphosphat.

Aluminiumsilicate. Behält ein Körper, wie z. B. Aluminiumsilicat, nach dem Glühen seine hygroskopischen Eigenschaften, so wird für ihn die B. temporärer Hydrate nach dem Glühen ebenso leicht sein, wie vor dem Glühen. Während der Gips sein Katalysierungsvermögen durch Glühen auf helle Rotglut zum großen Teil verliert, wird dasselbe beim reinen Aluminiumsilicat, Modellierten u. Kaolin durch das Glühen nicht merklich verändert. Außer der Wasseraufnahmefähigkeit spielt aber noch die molekulare Konstitution des Katalysators eine Rolle bei der katalytischen Dehydratation des A. So liefert *Kaolin* bei 370° pro Minute 4,7 ccm Gas mit 87% Äthylen, *Modellierten* dagegen 75 ccm Gas mit 97,5% Äthylen. Erhöht man die Reaktionstemperatur für den Kaolin auf 420°, so steigt neben der Gasaus-beute auch der Äthylengehalt des Gases auf 93,5%. Wird der Kaolin zuvor zwei Stunden im Platintiegel geglüht, so erhält er alle Eigenschaften des Modellierten. Alle sog. plastischen Tone zeigen dem A. gegenüber die gleiche katalisierende Wrkg. wie der Kaolin; erst wenn ihre Beimengungen, wie Calciumcarbonat u. Eisenoxyd, ein gewisses Maß überschreiten, kann die B. von H eine beträchtliche werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 633—38. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

B. Lespieau, *Über den Propargylalkohol: Hydrat und Jodderivate*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] 11. 232; C. 97. II. 180.) Die Angabe des Vfs., daß der Propargylalkohol bei  $-17^\circ$  erstarrt, trifft in Wirklichkeit für das Hydrat dieses Alkohols,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , zu. Der Monojodalkohol,  $\text{CJ}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , F. 43—44°, hatte sich im Laufe einiger Jahre in eine halbflüssige M. verwandelt, die z. T. aus dem *Trijodalkohol*,  $\text{CJ}_2:\text{CJ}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , Krystalle, F. 150°, swl. in k. W., Eg., Lg., wl. in k. Bzl., leichter in den h. Fl., bestand. Letzterer wird erhalten, indem man die Kupferverb. des Propargylalkohols in KJ-Lsg. einträgt u. die M. bei 100° solange mit Jod versetzt, bis die Jodfärbung nicht mehr verschwindet. *Acetin des Trijodalkohols*, Krystalle, F. 41—41,5°, leichter l. als der Alkohol. *Phenylurethan des Propargylalkohols*, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 62—63°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 633—40. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

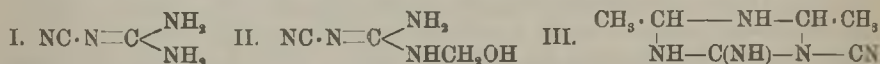
Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. XI. Darstellung der Sulfocarbimide der Fettreihe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 641—43. — 5/6. C. 1907. II. 302.)

DÜSTERBEHN.

Franz Pohl, *Zur Kenntnis des Dicyandiamids*. Für das aus Cyanamid durch Polymerisation leicht entstehende *Dicyandiamid* sind verschiedene Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden, von denen jedoch noch keine eindeutig bewiesen ist. Die vorliegenden Unters. sprechen dafür, daß die *Cyanguanidin*formel (I.) von BAMBERGER die richtige ist. — *Dicyandiamid* bildet derbe Tafeln vom F. 205°. Löslichkeit in 100 g Lösungsmittel bei 13°: in W. 2,26 g; in absol. A. 1,26 g; in absol. Ä. 0,01 g; in absol. Bzl. 0,01 g. Die Behandlung mit Natriumhypobromit im Azotometer ergibt, daß 2 Atome Stickstoff leicht herausgenommen werden, daß also 2 Aminogruppen vorhanden sind. Schmilzt man 3 g Dicyandiamid mit 15 g

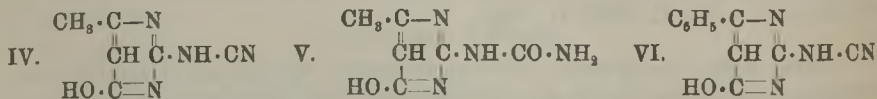
Benzoessäureanhydrid (2 Mol.) zusammen, so entsteht bei 130—140° neben Dibenzoyl-harnstoff, CO<sub>2</sub>, Benzoessäure und Benzonitril *Dibenzoyldicyandiamid*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Nadelchen vom F. 225°, ll. in Methylalkohol, Chlf.; swl. in sd. W., A., Lg., Bzl.; unl. in Ä.; ll. in verd. Natronlauge. Das angebliche Dibenzoyldicyandiamid von GERLICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 13. 287) ist seiner Konstitution nach nicht aufgeklärt. Wenn man gleiche Moleküle Dicyandiamid u. Benzoessäureanhydrid zusammenschmilzt, so entsteht eine *Verb.* C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, deren Konstitution unbekannt ist. Weiße Nadeln vom F. 162—163°.

Aus 4 g Dicyandiamid in h. W., mit 3,5 g 40%ig. Formaldehydsg. entsteht beim Eindunsten *Oxymethylcyanguanidin*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub> (II). Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. A., sl. in h. W., ll. in A., l. in Eg., unl. in Ä., F. 118°. Beim Kochen der Lsgg. tritt Formaldehydabspaltung ein. Bildet mit Silber- und Quecksilbersalzen sowie mit Platinchlorid unbeständige Verbb. — *Verbindung* C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> entsteht aus Dicyandiamid in h. Wasser mit 2 Mol. Aldehydammoniak bei Kochen. Weiße Nadeln aus Wasser, F. 190°, wl. in k. A., unl. in Ä., ll. in SS. und Alkali. Hat vermutlich die Konstitution eines *1-Imido-3,5-dimethyl-6-cyanhexahydrotriazins* (III). Wird bei längerem Kochen mit W. wieder gespalten. In k. verd. Salzsäure



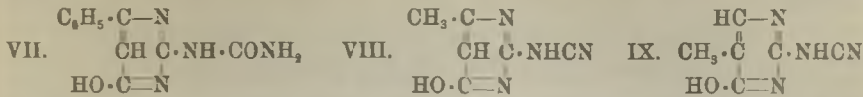
unzers. l. Bei 40° tritt allmählich Zers. ein. — Pikrat. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Krystallinisches Pulver mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. A. — *Nitrosoderivat*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>6</sub>. Aus 2 g der Verb. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> in verd. HCl mit Lsg. von 0,9 g NaNO<sub>2</sub>. Gelbliche Nadelchen, F. 156°, l. in sd. W., A. und Chlf., unl. in k. Ä., PAc., Lg. Verpufft beim Erhitzen heftig. Mit Anilin- u. Phenylhydrazinchlorhydrat zers. sich das Triazin.

Mit β-Ketosäureestern reagiert Dicyandiamid dem Guanidin analog unter B. von Oxyprimidinderivaten. — *2-Cyanamino-4-methyl-6-oxypyrimidin*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> (IV.) Aus 10 g Dicyandiamid in h. A. mit 16,2 g Acetessigester u. Natriumäthylat (2,8 g Na) beim Kochen u. Ansäuern mit Eg. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure. F. 280 bis 285° unter Zers., swl. in k. W. und A., unl. in Ä., Lg., ll. in Alkalien. — C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>Na + H<sub>2</sub>O. Weißes, krystallinisches Pulver aus sehr verd. A., ll. in W. Bräunt sich bei 290° ohne zu schm. — Cu-Salz. Smaragdgrüner Nd. — Mg-Salz. Weißer Nd. — Pb-Salz. Weißer Nd. — Hg-Salz. Weißer Nd. — Ca-Salz. Weiße Nadeln. — Ba-Salz. Weißer Nd. — Fe<sup>'''</sup>-Salz. Isabellfarbiger Nd. — Ag-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>Ag. Weißer Nd. — *2-Uramido-4-methyl-6-oxypyrimidin*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (V.), entsteht beim Erwärmen der vorstehenden Verb. mit 10%ig. Salzsäure und Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>. Krystalle aus W., F. 262—264°, wl. in k. W., ll. in sd. W., wl. in sd. A., unl. in Ä. Sintert bei 229°. Liefert mit konz. Salzsäure bei 120° *Imido-methyluracil* (KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 220). — *2-Cyanamido-4-phenyl-6-oxypyrimidin*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> (VI.). Entsteht analog mit Benzoylessigester. Stern-



förmig gruppierte Nadelchen aus A. Sintert gegen 230° ohne zu schm., unl. in k., wl. in h. W., ll. in Alkalien. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Salzsäure *Uramido-phenylpyrimidin*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (VII.). Weißes, amorphes Pulver, F. 234°. — *2-Cyanamido-4-5-dimethyloxypyrimidin*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> (VIII.) entsteht analog mit Methylacetessigester. Rhombische Blättchen aus A. Beginnt bei 260° sich zu zersetzen. F. gegen 280°, wl. in W. und A. Liefert beim Kochen mit verd. HCl die entsprechende Uramidoverb. (F. 269° unter Zers.) und mit konz. HCl bei 120° *Imido-*

*dimethyluracyl* (JAEGER, LIEBIGS Ann. 262. 370). — 2-Cyanamido-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin entsteht analog aus Äthylacetessigester. Krystallinisches Pulver. F. gegen 257° unter Zers. Die zugehörige Uramidoverb. bildet Nadelchen vom F. 235°. — 2-Cyanamido-5-methyl-6-oxypyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> (IX.). Aus 10 g Na-Salz

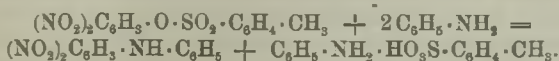


des Formylpropionsäureesters u. 5,6 g Dicyandiamid in sd. A. durch 2-stdg. Kochen. Nadeln aus W. oder A. Färbt sich bei 293° gelb ohne zu schm. Liefert beim Kochen mit 10% ig. Salzsäure 2-Uramido-5-methyl-6-oxypyrimidin (X.). Feine Nadeln aus 50% ig. Essigsäure, F. 245°. Mit konz. Salzsäure bei 120° tritt völlige Spaltung ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 533—48. 14/5. Dresden. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

G. Perrier u. E. Caille, *Bildung von Gemischen von Isomeren mit konstantem Schmelzpunkt bei der Friedel-Craftschen Reaktion.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 654—56. 5/6. — C. 1908. I. 1928.) DÜSTERBEHN.

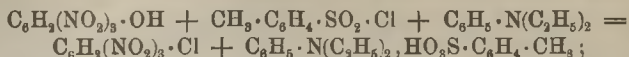
William Ernest Cross u. Julius Berend Cohen, *Die Verwendung von Pyridinbasen als Halogenüberträger.* Die Einführung von Halogen in den Kern von Acetop-toluidin und anderen Amiden verläuft unter B. eines additiven Zwischenprod. (Proceedings Chem. Soc. 23. 148; C. 1907. II. 1064); bei den Additionsverb. von Pyridinbasen mit Brom kann aber eine gleiche Umwandlung nicht bewirkt werden. Doch kann mit ihrer Hilfe Halogen in Benzolkerne eingeführt werden. So erhält man aus 50 g Benzol beim Einleiten von Chlor in Ggw. von wenig Pyridin bei 50° 30 g reines Chlorbenzol neben etwas Dichlorbenzol; die Chlorierung von Toluol gelingt schon bei gewöhnlicher Temperatur: aus 43 g Toluol erhält man 25 g eines bei 150—165° sd. Gemisches von Chlortoluolen. Der Zusatz von einigen Tropfen Pyridin zu einem Gemisch von 50 g Benzol und 120 g Brom löst bei 25° eine lebhaft. Rk. aus, bei welcher 60 g rohes Brombenzol entstehen. Ebenso wirken auch Chinolin und Isochinolin. *p*-Dibrombenzol läßt sich analog aus Brombenzol gewinnen. 50 g Toluol liefern 87 g Bromtoluol, Kp. 178—182°, 55 g *p*-Chlortoluol geben 56 g 4-Chlor-1-Bromtoluol. Aus 25 g Naphthalin, in 100 ccm Chlf., und 36 g Brom entstehen in Ggw. von wenig Pyridin bei 24stdg. Stehen in der Kälte 35 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin. (Proceedings Chem. Soc. 24. 15—16. 25/1.) FRANZ.

Fritz Ullmann u. Géza Nádal, *Über die Herstellung von o-nitrierten Aminen aus den entsprechenden Phenolderivaten* (I. Mitteilung). Die Arylsulfosäureester des *o*-Nitrophenols und seiner Derivate, besonders des *o,p*-Dinitrophenols, lassen sich durch Behandeln mit Aminen in die entsprechenden *o*-nitrierten Amine überführen:



Die Rk. hat allerdings für die Darst. von *o*-Nitro- und *o,p*-Dinitrobasen nur in der Toluol- und Naphthalinreihe Bedeutung, da in der Phenylreihe die analog wirkenden Chlorderivate leichter zugänglich sind, als die nitrierten Phenole. — Bei dem Vers., die Trinitroderivate, im besonderen die *Pikrinsäure*, in Arylsulfon-

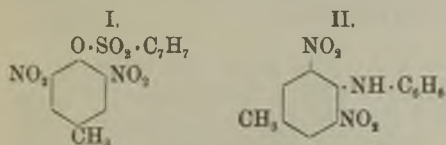
säureester zu verwandeln und sie dann der gleichen Umsetzung zu unterziehen, trat bei Anwendung von Alkalien (Soda) die B. der erwarteten Ester überhaupt nicht ein, während bei Ggw. von Diäthylanilin, das in diesem Fall günstiger wirkt als Pyridin oder Chinolin, sich *Pikrylchlorid* und *p-toluolsulfonsaures Diäthylanilin* bildeten:



aus dem *o,p*-Dinitrophenol, Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin wurde dagegen ein Gemisch von Sulfosäureester und *o,p*-Dinitrochlorbenzol erhalten, und *o*-, wie auch *p*-Nitrophenol lieferten überhaupt nur Ester und keine Chlornitroverb. Der Ersatz des Hydroxyls gegen Chlor gelang jedoch wiederum glatt bei mehreren SS., so daß hier eine neue Methode zur *Darst. von Säurechloriden* vorliegt. Als *Benzoesäure* mit Toluolsulfochlorid und Pyridin 4 Stdn. erwärmt wurde, hatte sich *Benzoylchlorid* in so reichlicher Menge gebildet, daß die Umsetzung mit Anilin 66% der berechneten Quantität reinen Benzanilids ergab; ganz ähnlich verbielt sich auch die *Zimtsäure*. — Das technische *Toluol-p-sulfosäurechlorid* reinigt man am besten durch Lösen in Bzl., Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Wasser, Einengen u. Fällen mit Lg., wobei man es als Krystallpulver erhält, das an der Luft getrocknet werden kann. — Für die *Darst. des p-Toluolsulfosäure-o-nitrophenylesters* ist die von ULLMANN und LOEWENTHAL (LIEBIGS Ann. **332**. 63; C. **1904**. II. 39) empfohlene Zugabe von Soda am zweckmäßigsten, doch wurden auch bei 4-stünd. Erwärmen in Ggw. von Diäthylanilin 95% der Theorie erzielt. — Anilin reagiert mit dem Ester relativ langsam, so daß auch nach 16-stünd. Erwärmen unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat erst 56% der Theorie an *o-Nitrodiphenylamin*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entstanden waren. — Während sich Benzolsulfochlorid nach GEORGESCO (C. **1900**. I. 543) mit *o,p*-Dinitrophenol nur schwer kondensiert, erhält man fast die berechnete Menge *p-Toluolsulfosäure-o,p-dinitrophenylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , sobald man unter intensivem Rühren das Dinitrophenol mit W. u. Toluolsulfochlorid erwärmt und in die geschm. M. dann innerhalb 1 Stde. die erforderliche Menge Soda einträgt. Prismen aus A. oder Eg.; F. 121°; sl. in Bzl., Aceton, zl. in h. A., Eg., unl. in W., Lg.; wird durch 2-stünd. Kochen mit 10%ig. Soda zu 85% verseift; ähnlich wirken wss. oder alkoh.  $\text{NH}_3$ , wobei gleichzeitig die  $\text{NH}_3$ -Verb. des Dinitrophenols entsteht. Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die sd. Nitrobenzollsg. des Esters erhält man dagegen  $\text{NH}_4$ -Toluolsulfonat und 56% der Theorie *2,4-Dinitroanilin*, neben kleinen Mengen Toluolsulfamid und Dinitrophenol; weit besser verläuft die Umsetzung mit Anilin, die schon bei kurzem Erwärmen etwa 90% des berechneten Betrages an *2,4-Dinitrodiphenylamin* ergibt. Letztere Base gewinnt man direkt durch 4—5-stünd. Erwärmen von *2,4-Dinitrophenol* mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin, Einrühren von Anilin u. erneutes 1-stünd. Erhitzen. — Mittels  $\text{SnCl}_2$  läßt sich die Nitroverb. annähernd quantitativ zum *p-Toluolsulfosäure-2,4-diaminophenylester*,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , reduzieren; Blättchen aus Bzl.; F. 125°; zll. in h. Aceton, A., Bzl.; wl. in Ä., Lg. — *Diäcetylverbindung*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ . Nadeln aus Toluol; F. 167°; zll. in A., Toluol, Eg., wl. in Bzl. — Mit Pyridin reagiert der Toluolsulfosäuredinitrophenylester ganz ähnlich wie mit Dinitrochlorbenzol; bei 1/2-stünd. schwachem Erwärmen wurden 81% der Theorie an *N-2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat*,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , gewonnen; Nadeln aus A., die in W. ll., in A. wl., in Ä. u. Bzl. unl. sind; die wss. Lsg. gibt mit Soda einen fast schwarzen, doch bald dunkelrotbraun werdenden Nd., während KOH einen carminroten Körper ausfällt.

*Pikrinsäure* ließ sich mit Toluolsulfochlorid weder durch Soda, noch durch Natriumalkylat kondensieren, reagierte aber in Ggw. tertiärer Basen unter B. von

*Pikrylchlorid*; letzteres wurde zu 70% der Theorie erhalten, wenn in Nitrobenzol-lsg. 8 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. In ähnlicher Weise kann man auch das *Pikramid*,  $C_6H_3(NO_2)_3^{3,4,6}(NH_2)$ , bequem u. mit guter Ausbeute darstellen, wenn man eine Lsg. von Pikrinsäure und Toluolsulfochlorid in Diäthylanilin und Nitrobenzol 10' auf 120° erhitzt, die braune Schmelze in verd. Ammoniak eingießt, die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf entfernt und den Rückstand aus Eg. unlöst. Die bei 188° schm. Verb. ist in Bzl. und Aceton zll., in A. wl. u. in Lg. unl. — Als das durch 2-stünd. Erwärmen von Pikrinsäure, Toluolsulfochlorid und Pyridin erhaltene rohe *2,4,6-Trinitrochlorbenzol* kurze Zeit mit Anilin erhitzt worden war, hatten sich 93% der Theorie an *2,4,6-Trinitrodiphenylamin*,  $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , gebildet; tiefrote Prismen aus A. + Aceton; F. 179°; unl. in Lg., gut l. in h. Bzl., Eg. — Mit p-Toluidin entstand analog (Ausbeute 89%) das *2,4,6-Trinitrophenyl-p-tolylamin*,  $C_{13}H_{10}O_6N_4$ ; rote Nadeln, F. 169°; ll. in sd. A., Aceton, Eg., swl. in Ä., Lg. — *2,6-Dinitro-p-kresol* kondensiert sich in Ggw. von Soda mit

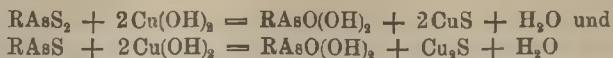


p-Toluolsulfochlorid glatt zu dem *Ester I*; federartig gruppierte Nadeln aus A., F. 154°; ll. in Bzl., Aceton, zll. in sd. A. — Durch kurzes Erwärmen mit Anilin und Bzl. geht der Ester in *2,6-Dinitro-4-methyldiphenylamin (II)* über; orange Blättchen aus Eg.; F. 174°; gut l. in Aceton, wl. in A., Bzl.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot, in alkoh. KOH grün. — Das *Trinitro-m-kresol* gab bei 4-stünd. Erwärmen mit Toluolsulfochlorid in Nitrobenzol bei Ggw. von Diäthylanilin das von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2095; C. **1904**. II. 33) aus m-Chlortoluol dargestellte *2,4,6-Trinitro-3-chlortoluol*,  $(CH_3)(NO_2)_3C_6HCl$ ; Nadeln aus A., F. 149°. — Durch kurzes Erwärmen mit Anilin wurde daraus das *2,4,6-Trinitro-3-methyldiphenylamin*,  $(CH_3)(NO_2)_3C_6H \cdot NH \cdot C_6H_5$  gewonnen; goldgelbe, federförmig angeordnete Blättchen aus A.; F. 150°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1870—78. 13. 6. [21.5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

STELZNER.

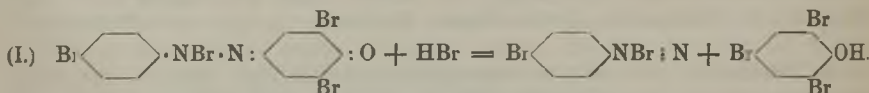
A. Bertheim, *Eine isomere Aminophenylarsinsäure* (vgl. EHRlich und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898). Die von MICHAELIS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 263, **41**. 1516 u. LIEBIGS Ann. **320**. 294; C. **94**. I. 504, **1908**. I. 1971 u. **1902**. I. 920) durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure konnte bisher nicht zur Aminosäure reduziert werden, da Reduktionsmittel im allgemeinen auch auf den Arsensäurerest verändernd einwirken; z. B. reduziert zwar  $H_2S$  die  $NO_2$ - zur  $NH_2$ -Gruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsensäurerestes. Indem Vf. diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschwefelung nachträglich wieder aufhob, gelang es, aus Nitrophenylarsinsäure die entsprechende (o- oder m-, wahrscheinlich letztere) Aminophenylarsinsäure zu erhalten; dasselbe erreichte er auch mit Natriumamalgam.

Experimentelles. *m*(?)-Aminophenylarsinsäure,  $C_6H_5O_3NA_2$ . B. durch Reduktion der Nitrophenylarsinsäure mit Natriumamalgam in methylalkoh. Lsg. bei 50 bis 60° in 70—80% Ausbeute oder durch Erhitzen einer ammoniakal., mit  $H_2S$  gesättigten Lsg. von Nitrophenylarsinsäure am Rückflußkühler; der durch Eindampfen dieser Lsg. erhaltene Rückstand wird mit verd. HCl ausgezogen; macht man diese Lsg. schwach ammoniakal., so bleibt sie klar, dürfte daher hauptsächlich Aminophenylsulfarsinsäure,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS(SH)_2$ , enthalten, während MICHAELIS auf Ammoniakzusatz als Hauptprod. der Rk. einen Nd. von  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$  erhalten hatte. Nach Zusatz von NaOH erhitzt man die Lsg. zum Sieden u. läßt  $CuSO_4$ -Lsg. zutropfen, wobei sich die Rkk.



abspielen. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer erhält man die Aminophenylarsinsäure über das Zn-Salz in ca. 65% Ausbeute der Theorie. Sie bildet aus W. farblose Prismen, F. 214° unter Dunkelfärbung, sie ist viel schwerer l. als die p-Verb., in k. W. 1 : 200, in sd. 1 : 50, kaum l. in organischen Lösungsmitteln, sl. in Alkalien, Soda, Natriumbicarbonat u. Ammoniak, durch die äquivalente Menge Mineralsäure wird sie wieder abgeschieden, im Überschuß der letzteren ist sie ll. Durch Erhitzen mit KJ und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird kein As abgespalten, mit Br-Wasser entsteht eine gebromte Aminophenylarsinsäure; die ammoniakal. Lsg. gibt mit Magnesiamischung erst beim Erhitzen einen flockigen Nd. des Mg-Salzes; das Ag-Salz ist rein weiß; mit p-Nitrodiazobenzol entsteht ein gelber, in Alkali mit roter Farbe l. Farbstoff; diazotierte Aminophenylarsinsäure kuppelt mit sämtlichen Azokomponenten zu Farbstoffen, die in Soda ll. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1655—57. 23/5. [29/4.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

J. T. Hewitt, *Zur Kenntnis der Aminoazoverbindungen*. Mit Rücksicht auf HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1187; C. 1908. I. 1845) erinnert Vf. daran, daß er selbst kürzlich (The Analyst 33. 87; C. 1908. I. 1488) die gleichen Formeln wie dieser Autor für die sogenannte *Dimethylaminoazobenzolsulfosäure* und ihr Na-Salz gegeben hat. Die chinoiden Struktur der freien Säure läßt sich durch ihr Verhalten gegen verd. HNO<sub>3</sub> beweisen (vgl. das folgende Referat). Die Spaltung eines Oxyazokörpers durch starke HNO<sub>3</sub> oder Br ist als Spaltung eines diesem entsprechenden chinoiden Salzes aufzufassen. Durch Einw. von Br auf Oxyazobenzol entsteht 3,5,4'-Tribrom-4-oxyazobenzol, das durch überschüssiges Br in p-Bromphenyldiazoniumsalz und Tribromphenol gespalten wird. Als nächstes Einwirkungsprod. von Br auf Tribromoxyazobenzol ist das Bromamin (I.) zu betrachten. Unter Einw. von Säuren würde sich dieses sehr leicht spalten:

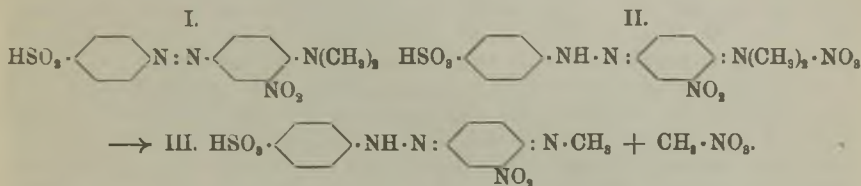


Die maximale Absorption von *Methylorange*, sowie *Helianthin* liegt bei weniger als 500  $\mu\mu$ ; wird durch HCl die azoide in die chinoiden Form übergeführt, so verschiebt sich die Absorption nach dem roten Ende des Spektrums. — Für die azoide Form von *Methylorange* und der entsprechenden Verb. aus Diazosulfanilsäure und Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin findet die maximale Absorption ungefähr bei derselben Wellenlänge statt; lagert man aber durch HCl in die chinoiden, inneren Salze um, so wird die Verschiebung bei der Naphthalinverb. größer als bei dem Benzolderivat, so man als durch die längere Kette konjugierter Doppelbindungen bedingt erklären kann. — Behandelt man Aminoazobenzol in Eg. + Na-Acetat mit Br, so entsteht *Benzolazo-2,6-dibromanilin*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Aus Bzl. + A. umkrystallisiert, schm. das Prod. bei 165° (168° korr.), ein F., der sich auch bei weiterem Umlösen nicht ändert. (BERJU gibt als F. dieser Substanz 152° an, HANTZSCH u HILSCHER bestimmten ihn zu 191°.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1986—88. 13/6. [23/5.] East London College. London Univ.) JOST.

J. J. Fox, *Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Helianthin*. (Vgl. das vorstehende Referat.) Bei Ggw. von w. verd. HNO<sub>3</sub> ist *Helianthin* als Indicator unbrauchbar, da Zers. eintritt. Verreibt man *Methylorange* mit W. und setzt verd. Salpetersäure zu (40 ccm S., D. 1,42 + 360 ccm W.), so geht bei gelindem Erwärmen



die rote Farbe in Gelb über, und man beobachtet die Entw. nitroser Dämpfe. Verd. man schließlich, läßt über Nacht stehen, saugt ab und krytallisiert aus Bzl. und A. um, so erhält man gelbe Nadeln von 2,4-Dinitromonomethylanilin,  $C_7H_7O_2N_2$ , F. 176°. — Daß die andere Hälfte des Moleküls in eine Diazoverbindung übergeführt wird, läßt sich nachweisen, wenn man in der Kälte arbeitet; das Filtrat vom Dinitromethylanilin zeigt alsdann starke Kupplung mit alkal.  $\beta$ -Naphthol. — Die beobachtete Abspaltung des Monomethylderivats läßt sich nur durch die Annahme chinoider Struktur erklären. Bei der Rk. ist die intermediäre B. eines Mononitroheliathanthins (I.) wohl denkbar; dasselbe würde kaum mehr basisch sein. Von  $HNO_3$  wird die B. der chinoiden Konfiguration begünstigt; ist die S. konz., so kann diese unter B. eines Nitrats (II.) geschehen. Zerfällt dann diese Substanz weiter, so entsteht (wie SCHMIDT beobachtete) Dinitrodimethylanilin; ist aber die S. verd., so kann man wegen der geschwächten Basizität der Dimethylaminogruppe keinerlei Salzbildung erwarten und, da die Rückverwandlung in die Azoforn durch die S. gehemmt wird, so muß die Abspaltung der Nitratgruppe mit der einer Methylgruppe verbunden sein (II. und III.). Der weitere Zerfall in Diazosulfanilsäure und Dinitro-



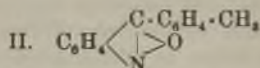
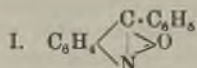
methylanilin entspricht der Zers. des hypothetischen Bromamins aus chinoidem 3,5,4'-Tribrom-4-oxyazobenzol durch Einw. von HBr (s. vorst. Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1989—91. 13/6. [23/5.] East London College. London Univ.) JOSE.

J. Pollak u. J. Goldstein, *Notiz über das Diäthoxybenzochinon*. (Vgl. WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 608; SCHIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 722; C. 88. 401; 92. I. 626.) Das Verhalten des Pyrogalloltrimethyl- u. -triäthyläthers gegen  $HNO_3$  ist nur graduell verschieden. Während der Trimethyläther neben der Nitrierung stets eine Oxydation zu Dimethoxychinon erfährt, gibt es Bedingungen, unter denen der Triäthyläther nur nitriert wird, so beim genauen Einhalten der SCHIFFER'schen Vorschrift für die Nitrierung der Triäthylgallussäure. Meist erleidet er neben der Nitrierung, wenn auch bloß in untergeordneter Menge, Oxydation, z. B. beim Versetzen einer Eg.-Lsg. mit einem Gemisch von Eg. und  $HNO_3$ . — Das entstehende Diäthoxybenzochinon,  $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$ , bildet breite, gelbe Nadeln (aus A. oder Chlf.), F. 124—126°. (Monatshefte f. Chemie 29. 135—38. 21/3. 1908. [21/11. 1907.\*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

J. Popovici, *Über die Reaktion zwischen Cyankalium und o-Nitrobenzaldehyd*. Entgegen den Beobachtungen von EKECRANTZ und AHLQVIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 878; C. 1908. I. 1546) stellt Vf. fest, daß die von ihm durch Einw. von KCN auf o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Substanz keine Säure ist. Sie ist unl. in verd. Carbonat- und  $NH_3$ -Lsg., bleibt beim Erwärmen mit verd. NaOH unverändert und gibt auch nicht die für die o-Nitrosobenzoesäure charakteristische, smaragdgrüne Färbung. — Unter folgenden Bedingungen ergab sich stets dasselbe Rk.-Prod. Man löst 5 g o-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm A. + 10 ccm W., gibt bei ca. 40° 0,5 g KCN (96—98%) in 5 ccm W. dazu, läßt  $\frac{3}{4}$  Stdn. stehen, filtriert den ausgefallenen, gelben Krystallbrei ab, wäscht mit W. nach und digeriert mit verd., k. HCl. Behufs Scheidung von etwa gebildeter Säure wird dann mit stark verd.

KOH erwärmt, der Rückstand abfiltriert, mit W. u. verd. HCl gewaschen, aus A. umkristallisiert u. mit Ä. endgültig gereinigt. Die Substanz bildet farblose Nadeln, die beim Aufbewahren allmählich gelb werden; F. 161—162°. Mit der Auffassung des Körpers als *o*-(2,2')-Dinitrobenzoin,  $C_{14}H_{10}O_6N_2$ , stimmt die N-Best. gut überein. Es dürfte zweckmäßig sein, durch weitere Verss. die vorteilhaftesten Temperaturgrenzen für die Rk. festzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1851—53. 13/6. [14/5.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**A. Kliegl**, Über die Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure. Während *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd bei der Kondensation mit Benzol glatt *m*-, bezw. *p*-Nitrotriphenylmethan liefern, erhält man aus dem *o*-Derivat (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4937; C. 1908. I. 4681) ein harziges Prod., aus welchem durch Reinigen mittels konz.  $H_2SO_4$  u. Behandeln mit überhitztem Wasserdampf relativ nur kleine Mengen (ca. 1,2 g aus 5 g Aldehyd) kristallisierter Substanz zu isolieren sind. Diese konnte nach Reinigung über die  $HgCl_2$ -Doppelverb. nunmehr als Phenylanthroxan (I.) erkannt werden, das man jedoch leichter nach BAMBERGER und ELGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1615; C. 1903. II. 35) durch Reduktion von *o*-Nitrobenzophenon gewinnt. Letzteres Keton konnte nur in einem Fall und auch dann nur in geringer Menge nachgewiesen werden; dagegen fanden sich regelmäßig etwa 0,5 g einer alkalilöslichen Substanz, die nach Reinigung über das in W. und besonders in NaOH wl., orangefarbene Na-Salz aus Eg. in intensiv gelben Nadeln kristallisierte und wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Phenylanthroxans darstellt. *o*-Nitrotriphenylmethan fand sich niemals unter den Kondensationsprodd. aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol, dagegen enthielten die Bzl.-Mutterlaugen noch sehr kleine Mengen einer sich aus A. in Krystallen vom F. 95° abscheidenden Verb. unbekannter Struktur. — Weit glatter und rascher als mit Benzol, kondensiert sich der *o*-Nitrobenzaldehyd mit Toluol; überhitzter Wasserdampf treibt aus dem mit  $H_2SO_4$  vorgereinigten Prod. ein durch A. trennbares Gemisch von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , u. *p*-Tolylanthroxan (II.) über, welches letzteres dann über



das wl.  $HgCl_2$ -Doppelsalz völlig gereinigt wird. Das Keton wurde auch durch Oxydation von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , bei 11-stünd. Kochen der Eg.-Lsg. mit  $Na_2Cr_2O_7$  erhalten; der KW-stoff bildete sich in Form eines schwerflüssigen Öles vom  $Kp_{11}$  195—198° bei 2-tägiger Einw. von  $AlCl_3$  auf eine Lsg. von *o*-Nitrobenzylchlorid in Toluol; als Nebenprodd. der Oxydation wurden eine aus Methylalkohol in Prismen vom F. 79—79,5° kristallisierende Verb. und eine unscharf bei 218—225° schm. S. in kleiner Menge beobachtet. — Das *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon fällt aus Eg. in Prismen vom F. 155° aus; II. in h. Chlf., Bzl., Eg., zwl. in Ä., h. A., hochsd. Lg.; wird von  $CrO_3$  zu *p*-Tolylanthroxan und dann zu *p*-*o*-Nitrobenzoylbenzoesäure oxydiert. Das auch durch vorsichtige Reduktion von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon mit Zinn + Eg. dargestellte *p*-Tolylanthroxan liefert mit Sublimat die Verb.  $C_{14}H_{11}ON \cdot HgCl_2$  in gelblichen Nadeln, aus der es durch Erwärmen mit KCN regeneriert wird; aus wenig A. kristallisiert es in gelben Nadeln vom F. 95,5°, manchmal auch in tafelförmigen, rasch trüb werdenden Formen, die außer in A. und Lg. sl. sind. — Bei 2½-stünd. Kochen mit  $CrO_3$  in Essigsäure liefert es ca. 70% der Theorie an *p*-*o*-Nitrobenzoylbenzoesäure,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ ; Schuppen aus viel A.; F. 235,5—236°; II. in h. Aceton, zl. in Eg., A., wl. in Ä., Chlf., swl. in Bzl., W., fast unl. in Lg. — Bei der Reduktion

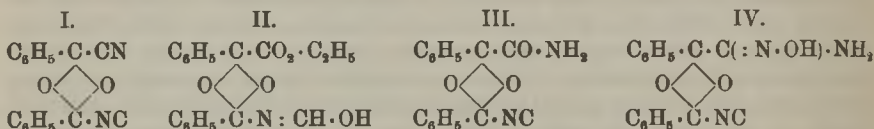
des p-Tolylanthroxans erhält man zunächst o-Nitrophenyl-p-tolylketon, dann das schon bekannte o-Aminophenyl-p-tolylketon. — Vf. betrachtet seine Verss. als eine Stütze der Auffassung, daß die von ZINCKE, PRENTZELL u. SIEBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4116; 39. 1930; C. 1906. I. 362; II. 113) aus o-Nitrobenzaldehyd u. Dimethylanilin, bezw. Phenolen bei Ggw. von Salzsäure erhaltenen chlorhaltigen Verbb. Anthroxan- und nicht, wie GUYOT u. HALLER annehmen, Acridonderivate sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1845—51. 13/6. [13/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)  
STELZNER.

Ernest Goulding u. Russell George Pelly, *Ein neues Isomeres des Vanillins, das in der Wurzel einer Chlorocodonart vorkommt.* (Vorläufige Mitteilung.) Unterwirft man die gepulverte Wurzel einer Chlorocodonart (wahrscheinlich C. Whiteii) der Wasserdampfdestillation, so erhält man eine krystallinische Substanz,  $C_7H_6O_2 \cdot OCH_3$  in 0,5% Ausbeute, welche aus dem Destillat in dünnen farblosen Tafeln, F. 41—42°, Kp. 257—258°, mit dem charakteristischen Geruch der Wurzel krystallisiert; sie ist ll. in den meisten organischen Mitteln, zll. in h., wl. in k. W.;  $FeCl_3$  färbt die wss. Lsg. rot; ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Wärme reduziert; die Substanz ist alkalilöslich und wird durch SS. wieder gefällt. — Oxim,  $CH_3O \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH : NOH$ , Tafeln, F. 138°, ll. in h. W., wl. in k. W., fast geruchlos. — Phenylhydrazon,  $CH_3O \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$ , gelbliche Tafeln aus A., F. 137 bis 138°. — Na-Verb.,  $CH_3O \cdot C_6H_5(ONa) \cdot CHO$ , farblose Tafeln aus der alkoh. Lsg. der Substanz und alkoh. NaOH. Die Konstitution der Substanz konnte noch nicht aufgeklärt werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 62—63. 17/3.)  
FRANZ.

Frédéric Reverdin, *Über die 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure.* Nach SALKOWSKI (LIEBIGS Ann. 163. 50.) wird die 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure,  $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ , aus der 4-Amino-3,5-dinitrobenzoesäure erhalten, nach BARTH bei der Nitrierung der 4-Oxybenzoesäure. Gegen die Identität der auf diesen beiden Wegen gewonnenen SS. waren von SALKOWSKI Zweifel geäußert worden (vgl. BEISTEIN, Handb. d. org. Chem. III. Aufl. S. 1539). Der Vf. hat nun den Vers. von BARTH wiederholt, indem er p-Oxybenzoesäure in überschüssiger  $HNO_3$  (D. 1,4) auf dem Wasserbade (75°) löste. Beim Erkalten schied sich aus der Lsg. ein Gemisch aus, das sich durch Kochen mit Bzl. in seine Komponenten zerlegen ließ. Es wurden folgende 3 Verbb. erhalten: 1. als Hauptprod. die 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure, die in sd. Bzl. unl. ist; 2. in geringer Menge die 4-Oxy-3-nitrobenzoesäure, die beim Erkalten der Bzl.-Lsg. auskrystallisierte, u. 3. das 2,4-Dinitrophenol, das beim Eindampfen der Bzl.-Lsg. gewonnen wurde. — Die von BARTH, sowie von SALKOWSKI bei der direkten Nitrierung der p-Oxybenzoesäure erhaltenen Prodd. waren vermutlich Gemische. Die nach dem angegebenen Verf. erhaltene Dinitrosäure erwies sich als identisch mit der S. aus 4-Amino-3,5-dinitrobenzoesäure. Die Äthylester der 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure wurde durch direkte Nitrierung des 4-Oxybenzoesäureesters mittels  $HNO_3$  (D. 1,52) zwischen 10° u. 20° gewonnen. Methyl-ester. Prismatische Nadeln, F. 115—116°; wird beim Kochen mit Sodalg. verseift. — Der Methyl- und Äthylester der p-Oxybenzoesäure wurden durch Erwärmen der S. mit einem geringen Überschuß des betreffenden A. u. der theoretischen Menge konz.  $H_2SO_4$  dargestellt. — Die 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure entsteht auch beim Lösen der p-Oxybenzoesäure in konz.  $H_2SO_4$  u. Eintragen der Lsg. in ein Gemisch von konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  (D. 1,52), wobei die Temperatur auf ca. 70° steigt. — Bei der Reduktion der Dinitrosäure mit  $Sn + HCl$  oder mit Natriumhydrosulfit entsteht die 4-Oxy-3,5-diaminobenzoensäure,  $C_6H_3(OH)(NH_2)_2 \cdot CO_2H$ ; braune, leicht oxydierbare Blättchen; F. 205°. — HCl-Salz. In W. ll. Nadeln, F. 260° unter Zers. —

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Salz. Prismatische Nadeln. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 474 bis 478. 15/5; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 591—93. 20/5.) SCHMIDT.

Otto Diels und Albert Pillow, *Über Bisbenzoylcyanid*. Außer dem von LIEBIG u. WÖHLER (LIEBIGS Ann. 3. 267) entdeckten Benzoylcyanid und dem von NEF (LIEBIGS Ann. 287. 305) aufgefundenen und von DIELS u. STEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1655; C. 1907. I. 1575) näher untersuchten Trisbenzoylcyanid existiert noch eine dritte Substanz von der Zus. des Benzoylcyanids, die von WACHE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 260) aus Na und Benzoylcyanid, später von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1024; C. 98. I. 1266) aus Benzoylchlorid u. Blausäure in Ggw. von Pyridin erhalten wurde. Nach den Unterss. der Vff. ist diese Verb. dimolekular. Sie wird als *Bisbenzoylcyanid* bezeichnet. Ihre wahrscheinliche Konstitution wird durch die Formel I. wiedergegeben. Für die Formel kommt zunächst die Tatsache in Betracht, daß keines der beiden O-Atome Ketoneigenschaften besitzt. Ferner ist in dem Bisbenzoylcyanid nur eine Nitrilgruppe enthalten. Diese wird mittels alkoh. HCl durch die Carboxäthylgruppe ersetzt, wobei gleichzeitig noch 1 Mol. W., jedenfalls an die Isonitrilgruppe, angelagert wird (B. der Verb. II.). Auch in ein Amid (III.) u. ein Amidoxim (IV.) läßt sich das Bisbenzoylcyanid überführen. Für die Beurteilung der Konstitutionsformel des Cyanids sind die Spaltungsgrkk. des Esters (II.), des Amids (III.) u. des Amidoxims (IV.) von entscheidender Bedeutung. Der Ester liefert mit Alkalien Benzoylameisensäure, Benzamid und Ameisensäure, das Amid mit Alkalien Benzoylformamid, Benzoesäure u. Blausäure, u. das Amidoxim zerfällt in Benzoylformamidoxim, Benzoesäure und Blausäure. Die Konstitution des Benzoylformamidoxims wurde durch den Verlauf der BECKMANNschen Umlagerung sichergestellt.



Das *Bisbenzoylcyanid* (I.) wird erhalten durch Eintragen von Benzoylchlorid in eine gekühlte Mischung von wasserfreier HCN mit Pyridin. Krystalle aus Methylalkohol. Gibt mit wss. KOH in der Kälte KCN u. K-Benzoat, in der Wärme Benzoesäure, Ameisensäure und NH<sub>3</sub>. — Suspendiert man das Cyanid in absol. A. und leitet HCl-Gas ein, so erhält man den *Äthylester* C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N (II.). Prismatische Säulen aus Methylalkohol, F. 143—144°, ll. in w. Methylalkohol, A., Aceton, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., Ä., sd. W., fast unl. in k. W. und PAe. — Beim Kochen mit Phenylisocyanat liefert der Äthylester die *Verb.* C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Abgeschnittene Säulen aus absol. A., F. 163—164°; ll. in h. Aceton, Chlf., Bzl., Eg., Methylalkohol, A., fast unl. in W. und Ä. — Die Spaltung des Äthylesters wird durch Erwärmen seiner methylalkoh. Lsg. mit K-Methylat bewirkt und liefert die oben erwähnten Prodd. — Beim Erwärmen des Bisbenzoylcyanids mit HJ (D. 1,196) auf 80° entsteht das *Amid* C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (III.). Rhombische Prismen aus W., schm. bei 174—177° unter Zers., in der Wärme l. in A., Aceton, Essigester, kaum l. in Bzl., Ä., Chlf., W. Beim Schütteln mit 5% ig. KOH wird das Amid in der oben angegebenen Weise gespalten. — Das *Amidoxim*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (IV.), wird erhalten, wenn man eine auf —3° abgekühlte methylalkoh. Lsg. des Bisbenzoylcyanids mit einer methylalkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin versetzt. Rechteckige Prismen aus Methylalkohol, schm. bei 181° unter Zers.; wl. in h. W., fast unl. in Ä. u. PAe., sonst ll., l. in Alkalien mit gelber Farbe; gibt mit SS. Salze; wird beim Schütteln mit 5% ig. Kalilauge in der oben angegebenen Weise gespalten. — Das bei der Spal-

tung erhaltene *Benzoylformamidoxim*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C( : N \cdot OH) \cdot NH_2$ , krystallisiert aus verd. A. in quadratischen Prismen vom F. 133—134°; ll. in Ä., A., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. und Chlf., fast unl. in PAe.; wird in Ä. durch  $PCl_5$  in den *Benzoylharnstoff*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , umgelagert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1893—1901. 13/6. [26/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Bülow und Hans Filchner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Phenacylacetessigester*. Freies Hydrazin reagiert mit 1,4-Diketonen und 1,4-Diketo-2,3-dicarbonssäureester unter B. von Dihydropyridazin, Pyridazin- u. N-Aminopyrrol-derivaten (vgl. CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 519; C. 95. I. 205; BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335; PAAL und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 491. 497. 2538; C. 1903. I. 653; II. 727; KORSCHUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2183; C. 1904. II. 239). Vor kurzen haben PAAL und KÜHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4598; C. 1908. I. 265) aus derselben Base und Phenacylbenzoylessigester den 3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester erhalten. Übereinstimmend mit diesem Ergebnis liefert, wie die Vf. gefunden haben, die Base mit dem Phenacylacetessigester 3-Methyl-6-phenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester (s. Formel). —

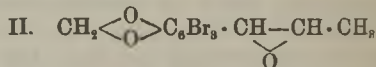
Zur Darst. dieses Esters läßt man Hydrazinhydrat, das auf unter 0° abgekühlt ist, zu dem gleichfalls gut gekühlten Phenacylacetessigester fließen oder gibt eine Hydrazinhydratlg. zu einer Lsg. des Esters in Eg., weniger gut in A., unter guter Kühlung. Der Ester krystallisiert aus Lg. in gelblichen Nadeln vom F. 90—91°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., weniger l. in Lg., unl. in k. W.; wird beim Erhitzen auf 160° nicht verändert; geht bei längerem Stehen in ein öliges Prod. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1886—89. 13/6. [23/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

P. Hoering, *Über Alkylglykolchlorhydrinäther und die Tiffeneausche „Phenylwanderung“*. Entgegnung an Herrn Houben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1027; C. 1908. I. 1676). Der Kernpunkt der Arbeit von HOUBEN und FUEHRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4990; C. 1908. I. 447) war nach Ansicht des Vfs. (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 173; C. 1908. I. 812) nicht die Frage nach der Reaktivität der Cl-Atome in den Chlorhydrinäthern, sondern die Aufklärung der TIFFENEAUSchen Rk., bei welcher unter der Einw. von  $AgNO_3$  oder  $HgO$  die Elemente des HJ vom gleichen C-Atom abgespalten werden, worauf dann bei gewissen Alkylglykoljodhydrinäthern,  $Ar \cdot CH(O \cdot R) \cdot CH_2 \cdot J$ , die Wanderung einer Phenylgruppe angenommen wird. Da TIFFENEAU schon hervorgehoben hat, daß eine bestimmte Konstitution des Gesamtmoleküls die unerläßliche Voraussetzung für die Wanderung der  $C_6H_5$ -Gruppe ist, ohne daß allerdings eine solche Wanderung in jedem Fall eintreten muß, prüfte Vf. nunmehr an analogen Bromverb., wie weit das Jod eine spezifische Wrkg. ausübt. Er fand, daß das  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -dibromid des Anethols mit  $HgO$  vollständig, mit  $AgNO_3$  annähernd vollständig das Brom verlieren, konnte jedoch aus dem Prod., das den p-Methoxyhydratoppaaldehyd hätte enthalten müssen, mit Disulfid entweder gar keine oder nur unbedeutende Mengen eines aldehydartigen Stoffes isolieren. Das gleiche negative Resultat hatte ein Vers., bei der BOUGAULT-TIFFENEAUSchen Rk. an Stelle von Jod Brom auf Anethol bei Ggw. von  $HgO$  reagieren zu lassen. — Zu beachten ist auch, daß der aromatische Kern zwar die Abspaltung des Halogens aus den Alkylglykolchlorhydrinäthern begünstigt, aber nichts mehr damit zu tun hat, ob die entstehenden ungesättigten Äther sich dann sekundär in Ketone verwandeln. — Die Angabe HOUBENS, daß die ungesättigten Äther  $Ar \cdot C(O \cdot R) : CH_2$  durch Alkali allein quantitativ verseift werden, trifft nicht zu, denn Vf. konnte, als er den Phenylglykol-

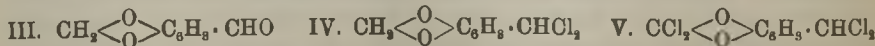
*chlorhydrinäther*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Cl$ , 5 Stdn. mit 20%ig. methylalkoh. KOH gekocht hatte, als Hauptprod. ein Öl vom  $Kp_{11}$  88—89° isolieren, dessen Geruch und spez. Gew. (0,8799 bei 19,5°) von dem des Acetophenons verschieden waren; daß es sich hierbei im wesentlichen um den *ungesättigten Äther*  $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH_2$  handelte, ging aus der Feststellung hervor, daß mit Jod + HgO in A. quantitative Addition [wohl zur Verb.  $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot J$ ] eintrat u. beim Erhitzen mit alkoh. HCl eine allerdings nicht vollständige Verwandlung in *Acetophenon* erfolgte. — Als der *Äthylglykolchlorhydrinäther*  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2Cl$  15 Stdn. mit der gleichen methylalkoh. KOH gekocht wurde, spalteten sich 77% der Theorie des Halogens ab; wahrscheinlich war auch in diesem Fall ein ungesättigter Äther [ $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH_2$ ] entstanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1889—93. 13/6. [25/5.] Berlin. Privatlab. von Dr. HOERING.)

STELZNER.

**P. Hoering und F. Baum, Notiz über die chlorierende Wirkung des Phosphor-pentachlorids und die Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbonylverbindungen.** Wird *Isosafrol* (I.) 2 Stdn. mit  $PCl_5 + PCl_3$  gelinde erwärmt, so entwickeln sich 2 Mol. HCl, u. es bildet sich, neben einem schweren, noch nicht untersuchten Öl, ein gelbes, erstickend riechendes Pulver; dasselbe zischt beim Übergießen mit W. auf u. verwandelt sich, während  $H_3PO_4$  und HCl in Lsg. gehen, in eine bröckliche M. Aus Bzl. umgel., stellte dieses wahrscheinlich mit *Diisosaafrol* identische Prod., Nadeln vom F. 140 bis 141° dar. — *Bz-Di- und -Tribromisosaafrol* liefern dagegen mit  $PCl_5$  auf 120 bis 130° (am besten unter Zusatz von  $PCl_3$  als Lösungsmittel erwärmt) die entsprechenden Dihalogenide; das  $PCl_5$  wirkt demnach hier wie freies Chlor, u. ebenso konnten auch mit  $PBr_5$  die analogen Additionsprodd. wie mit Brom gewonnen werden. In allen Fällen entstanden schwer trennbare Gemische von Stereoisomeren; die Konstitution der Dihalogenide wurde jedoch durch Umwandlung in die Isosaafroloxyde sichergestellt. — *Bz-Dibromisosaafroldichlorid*,  $CH_2O_2 : C_6HBr_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2$ . Krystalle aus Bzl.; F. 97—99°; Ausbeute gering. — *Bz-Tribromisosaafroldichlorid*,  $C_{10}H_7O_2Cl_2Br_3$ . Das Rohprod. schm., aus Bzl. krystallisiert, bei 134—145° u. ging beim Behandeln mit  $NaOC_2H_5$  nicht vollständig in Lsg.; der in A. wl. Rest, dessen F. zwischen 170—171° u. 176—177° lag, stellte das erwartete Dichlorid dar. Die Verb. ist gegen sd. W. recht beständig, verliert aber mit  $NaOC_2H_5$  1 Mol. HCl unter B. eines ll., bei 90—90,5° schm. Körpers (derbe, glasige Krystalle aus niedrigad. Lg.). — Bei 2-stdg. Kochen mit Na-Acetat in Eg. lieferte das Dichlorid ein Acetyl-derivat, das mit alkoh. KOH leicht KCl abspaltete und in *Bz-Tribromisosaafroloxyd* (II.) überging.



Die Einw. des  $PCl_5$  erstreckt sich jedoch bei den bromierten Isosaafrolen nicht bloß auf die Seitenkette, sondern auch auf die  $CH_2$ -Gruppe, so daß aus den sehr kompliziert zusammengesetzten Prodd. nur kleine Mengen von Dihalogeniden zu isolieren sind. Vf. wandten sich deshalb dem einfacher konstituierten *Piperonal* (III.) zu, in der Hoffnung, gleichzeitig den Verlauf der FITTIG-REMSENSCHEN Umwandlung dieser Carbonylverb. in den Protocatechualdehyd,  $(HO)_2 \cdot C_6H_3CHO$ , aufklären zu können. Unter Anwendung von  $PCl_5$  oder des ähnlich, jedoch weit weniger energisch wirkenden *Thionylchlorids* erhielten sie hierbei *Piperonylchlorid* (IV.) vom F. 59° u. daraus mit  $PCl_5$  bei 110—120° das *Dichlorpiperonylchlorid* (V.)



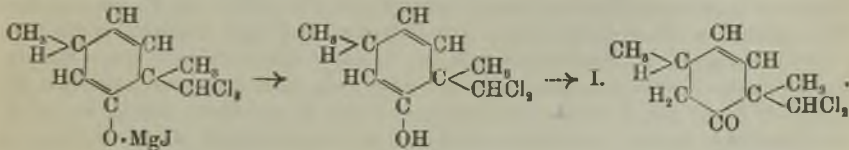
vom  $Kp_{18}$ . 163°. — Da inzwischen jedoch die Arbeiten von BARGER (Journ. Chem.

Soc. London 93. 563. 735; C. 1908. I. 1689. 2035) u. DELANGE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 509; C. 1908. I. 2037) über den gleichen Gegenstand erachienen sind, so beschränken sie sich auf die Mitteilung, daß aus *Benzaldehyd* und  $\text{SOCl}_2$  in quantitativer Menge *Benzylchlorid* und aus *Salicylaldehyd* mit diesem Chlorid wie auch mit  $\text{PCl}_5$  *Diacetylid* erhalten wurde. *Anisaldehyd* lieferte das nicht völlig zu reinigende, sehr unbeständige *Anisalchlorid*,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}_2$ , vom  $\text{Kp}_{14}$ . 125 bis  $130^\circ$ . Aus *Acetaldehyd* und *Paraldehyd* wurde kein Äthylidenchlorid, sondern ein schwer trennbares, bei  $118\text{--}125^\circ$  sd. Gemisch erzielt; das in lebhafter Rk. aus dem *Aceton* entstehende Prod. zers. sich bei der Dest. und enthielt kein 2,2-Dichlorpropan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1914—18. 13/6. [25/5.] Berlin. Privatlab. von Dr. HOERING.)

STELZNER.

K. Auwers und M. Hessenland, *Synthese von Pulenonderivaten aus o-Kresol*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3748; C. 1907. I. 41.) 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol liefert durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Ä. ein indifferentes Öl, welches man anfangs für ein Oxyd hielt. Während auf oxydativem Wege sich kein Einblick in die Konstitution gewinnen ließ, gelang es den Vff., durch Reduktion, und zwar mit Zinkstaub und Essigsäure, eine Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  zu erhalten, die sich als Keton erwies. Trotzdem mit der Reduktionsflüssigkeit tagelang gekocht werden muß, ist es unwahrscheinlich, daß das ursprüngliche Chlorderivat hierbei eine molekulare Umlagerung erleidet; durch dreitägiges Kochen mit Essigsäure allein tritt jedenfalls keinerlei Veränderung ein. Somit folgt aus der Ketonnatur des Reduktionsprod., daß auch der primäre Körper ein Keton ist; das Nichtreagieren des Letzteren mit Semicarbazid erklärt sich durch sterische Hinderung, welche hauptsächlich von der in o-Stellung befindlichen Gruppe  $\cdot\text{CHCl}_2$  ausgeht wird. Sobald diese zu Methyl reduziert ist, erhält die Carbonylgruppe ihre Reaktionsfähigkeit zurück.

Mit Rücksicht auf die Unters. von KOHLER läßt sich der ganze, quantitativ verlaufende Prozeß durch die folgende Formelreihe wiedergeben:

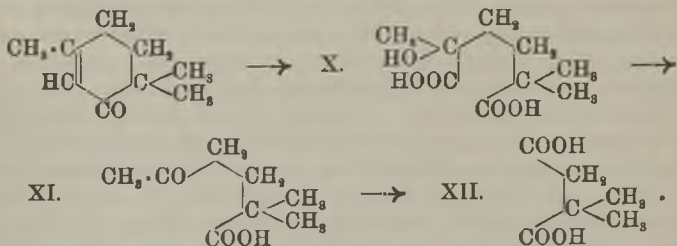


Wegen der Verwandtschaft mit dem von WALLACH dargestellten Pulenon kann man den chlorfreien Körper kurz als ein  $\beta,\gamma$ -Pulenenon (1,4,4-Trimethylcyclohexen-5-on-3) bezeichnen. Chemische wie physikalische Eigenschaften sprechen für die Richtigkeit obiger Formeln. Als ungesättigte Ketone ohne konjugierte Doppelbindungen zeigen beide Körper die normale Mol.-Refr. und Dispersion; bei der Reduktion mit Na u. A. geht die Rk. nur bis zur B. eines ungesättigten Alkohols  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , eines  $\beta,\gamma$ -Pulenenols. Auch bei dieser Verb. sind molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen normal; durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. wird das  $\beta,\gamma$ -Pulenenol zurückgebildet.

Durch Einw. k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht das gechlorte  $\beta,\gamma$ -Pulenenon in einen isomeren Körper über, der, ebenso wie sein Reduktionsprod., gleichfalls Keton ist. Das letztere Keton ist isomer mit dem erwähnten Pulenenon und kann auch aus diesem durch Einw. starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten werden. Aus den optischen Eigenschaften dieser durch Umlagerung entstandenen Ketone (Mol.-Refr. und Dispersion zeigen Exaltation) ersieht man, daß eine Verschiebung der C-Doppelbindung in die zur Doppelbindung des Carbonyls konjugierte Lage stattgefunden hat. Auch das

chemische Verhalten bestätigt dieses Ergebnis; der Körper wird im Gegensatz zum  $\beta,\gamma$ -Pulenenon, durch Na u. A. zu einem gesättigten Alkohol  $C_9H_{18}O$  reduziert. Außerdem liefert das umgelagerte, chlorierte Keton bei der Reduktion, namentlich mit Natriumamalgame und Essigsäure, ein bimeres Reduktionsprod., was nach HARRIES charakteristisch ist für die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Ketone. — Durch Einw. von  $KMnO_4$  in wss. Aceton auf das gechlorte Keton erhält man ein Ketoglykol, entstanden durch Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die Doppelbindung.

Der Nachweis dafür, daß durch die Einw. der  $H_2SO_4$  außer der Verschiebung der Doppelbindung keine weitergehende Umformung des Moleküls eingetreten ist, ließ sich führen durch die Feststellung des Oxydationsverlaufs bei dem chlorfreien Keton. Beim Behandeln desselben mit  $KMnO_4$  entstehen, je nach den Bedingungen in wechselnder Ausbeute,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha'$ -oxydipinsäure und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetbuttersäure, welche letztere man durch Bromlauge in  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure überführen kann:



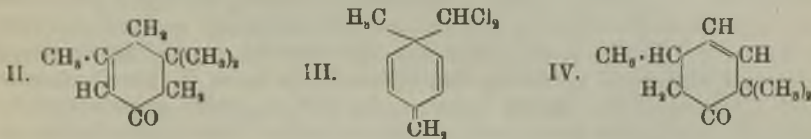
In dem umgelagerten chlorfreien Keton liegt also das  $\alpha,\beta$ -Pulenenon vor; der aus ihm durch Reduktion mit A. + Na erhaltene gesättigte Alkohol  $C_9H_{18}O$  muß infolge dessen mit dem WALLACHSchen Pulenol identisch sein, was sich auch hat nachweisen lassen. Kp. und D. der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper stimmen überein. Das Semicarbazon des durch Oxydation mit BECKMANN'Scher Mischung erhaltenen Pulenons schm. konstant bei  $176-177^\circ$ ; der F. des aus dem WALLACHSchen Prod. hergestellten Semicarbazons ließ sich dagegen nicht über  $172-173^\circ$  steigern, wahrscheinlich, weil bei der Darst. neben Pulenon kleine Mengen eines anderen Ketons entstehen, das nur schwierig vollkommen zu beseitigen ist. Trotzdem ist an der Identität der Präparate nicht zu zweifeln, zumal da der F. des Gemisches keine Depression zeigt und da beide Ketone durch  $H_2CrO_4$  zu  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyladipinsäure oxydiert werden.

In einer Zusammenstellung geben Vff. einen Überblick über die bis jetzt bekannten einfacheren Glieder der Gruppe des Pulenons. — Mit der Darst. der beiden Pulenenone ist die Zahl der sicher bekannten Trimethylcyclohexenone auf 5 gestiegen:  $\alpha,\beta$ -Pulenenon, Isoacetophoron, Isocampherphoron, Cyclogeraniolon und  $\beta,\gamma$ -Pulenenon; Formel, Kp., Kp<sub>16</sub>, Mol.-Refr. und F. des Semicarbazons dieser Körper sind in einer Tabelle zusammengestellt. Ob die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate von Isoacetophoron, dessen Konstitution nun festliegt (Formel II.), einheitlich sind, oder Gemische der beiden Isomeren darstellen, ist nicht sicher; immerhin lassen die physikalischen Daten erkennen, daß es sich zum allergrößten Teil um ein Trimethyl- $\alpha,\beta$ -cyclohexenon handelt. — Wie die Tabelle zeigt, sinkt der Kp. mit dem Näherücken der Methylgruppen an das Carboxyl; doch übt in dieser Beziehung die Lage der Doppelbindung einen weit stärkeren Einfluß aus. — Weitere Tabellen geben einen Überblick über die bekannten Trimethylhexanone (Pulenenon, Dihydroisoacetophoron, Trimethylcyclohexanon aus  $\alpha,\beta'$ ,  $\beta'$ -Trimethylpimelinsäure, Dihydrocyclogeraniolon u. Trimethylcyclohexanon aus  $\alpha,\alpha'$ ,  $\beta'$ -Trimethylpimelinsäure), sowie über die Trimethylhexanole (Pulenol, Dihydroisoaceto-



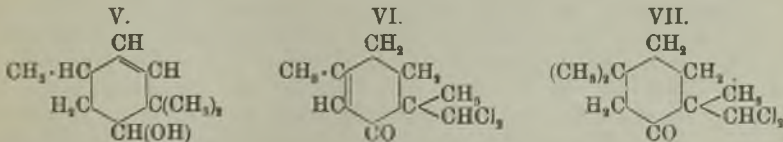
phorol, Dihydrocyclogeraniol und  $\alpha, \alpha', \beta$ -Trimethylcyclohexanol). — Im Gegensatz zum Dichlor- $\beta, \gamma$ -pulenonen vereinigt sich das Umlagerungsprod. desselben, die  $\alpha, \beta$ -Verb., mit einem zweiten Molekül Methylmagnesiumjodid; durch Zers. mit verd. S. liefert das Rk.-Prod. eine Substanz der Formel  $C_{10}H_{16}OCl_2$ , höchstwahrscheinlich ein zweifach gechlortes Tetramethylcyclohexanon. — Das chlorfreie  $\alpha, \beta$ -Pulenonen liefert mit GRIGNARDSchem Reagens verschiedene Verbb.; jedenfalls das Gemisch eines Ketons  $C_{10}H_{18}O$  und eines KW-stoffs  $C_{10}H_{16}$ . — Das *p*-Methyldichlormethyl-dihydrobenzol gibt bei der gleichen Behandlung, wie früher bereits beobachtet wurde, nur tertiären Alkohol. — Überhaupt nicht reagiert mit Methylmagnesiumjodid das Semibenzolderivat der Formel III.

Das Ausgangsmaterial *o*-Methyldichlormethyl-dihydrobenzol gewinnt man durch Einw. von h., wss NaOH auf *o*-Kresol in Chlf.; zur Reinigung wird das Rohprod. im Vakuum destilliert. — Dichlor- $\beta, \gamma$ -pulenonen,  $C_9H_{11}OCl_2$  (I.), aus 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol und Methylmagnesiumjodid und Zers. durch Eiswasser. Wird durch k., konz.  $H_2SO_4$  umgelagert, dagegen bei längerem Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  oder 80%iger Essigsäure unverändert zurückgewonnen; auch HCl ist auf die Lsg. in Eg. ohne Einw. — Durch mehrtägiges Kochen mit Zinkstaub in ca. 80%iger Essigsäure entsteht  $\beta, \gamma$ -Pulenonen,  $C_9H_{10}O$  (IV.); wasserhelles, an-



genehm pfefferminzartig riechendes Öl;  $Kp_{767}$  172—174°;  $Kp_{15}$  63—65°;  $D_{17.7}$  0,9055;  $n_D^{17.7} = 1,45582$ . — Semicarbazon,  $C_{10}H_{17}ON_3$ , glänzende, lanzettförmige Nadeln aus verd. Methylalkohol oder Bzl. + Lg.; F. 129°; ll. — Durch Reduktion mit Na u. A. geht das Keton über in das  $\beta, \gamma$ -Pulenolenol,  $C_9H_{10}O$  (V.); wasserhelles, leicht bewegliches Öl von erfrischend pfefferminzartigem Geruch;  $Kp_{764}$  189°;  $Kp_{15}$  82—85°;  $D_{18.5}$  0,9209;  $n_D^{18.5} = 1,47398$ ; wird durch  $KMnO_4$  schon bei 0° heftig oxydiert;  $H_2CrO_4$  verwandelt in das Keton zurück. — Trägt man Dichlor- $\beta, \gamma$ -pulenonen unter Kühlung in die etwa 10-fache Menge konz.  $H_2SO_4$  ein, läßt die dunkelbraunrote Lsg. 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis, so ist das erstarrende Rk. Prod. fast reines Dichlor- $\alpha, \beta$ -pulenonen (VI). Große, durchsichtige, monokline, tafelförmige Krystalle aus niedrig sd. PAe. oder beim langsamen Erstarrten größerer Mengen geschmolzener Substanz; F. 40—41°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln;  $Kp_9$  141—143°;  $Kp_{21}$  159—160°;  $Kp_{760}$  278—279°;  $D_{20}$  1,222; Mol.-Refr. 51,68. In trockenem  $CS_2$  wird 1 Mol. Brom angelagert.

1,1,4-Trimethyl-4-dichlormethylcyclohexanon-3,  $C_{10}H_{16}OCl_2$  (VII), durch Einw.

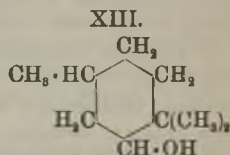
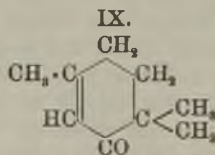
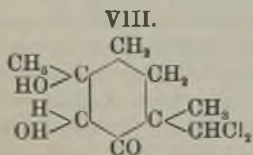


von Methylmagnesiumjodid auf Dichlor- $\alpha, \beta$ -pulenonen in absol. A. und Zers. mit verd. Säure; glänzende, kleine, kurze Prismen aus PAe.; F. 73°; im allgemeinen ll. — Trägt man fein gepulvertes  $KMnO_4$  in kleinen Portionen in die Lsg. von Dichlor- $\alpha, \beta$ -pulenonen in Aceton + W. bei -5 bis +5° ein und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen von verd.  $H_2SO_4$  dafür, daß die Fl. stets schwach sauer reagiert, so erhält man 1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1,2-dioxy-cyclohexanon-3,

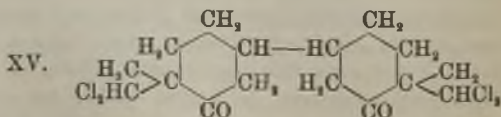
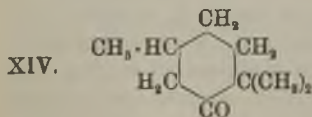
$C_9H_{14}O_3Cl_2$  (VIII.). Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol.  $H_2O$  aus h. W. in kleinen, derben Krystallen (auch aus stark verd. Methylalkohol krystallisierbar); schm. bei  $70^\circ$ , erstarrt dann wieder und schm. zum zweiten Male gegen  $113^\circ$ ; ll. in Eg. und A.; zll. in Bzl.; schwerer l. in Lg.; verliert das Krystallwasser auf dem Wasserbade rasch, über  $H_2SO_4$  oder  $CaCl_2$  bei gewöhnlicher Temperatur in 1–2 Tagen. Die wasserfreie Verb. gewinnt man aus Lg. bei langsamem Verdunsten in diamantglänzenden, flächenreichen, zugespitzten Krystallen; F.  $113$ – $114^\circ$ ; ll. in den meisten Mitteln; kocht man mit W. auf, so fällt wieder die wasserhaltige Substanz. Wss. Laugen nehmen den Körper schon in der Kälte auf, spalten aber sofort  $HCl$  aus ihm ab; Sodalsg. wirkt erst in der Hitze ein; auch mit Pyridin kann man auf  $50^\circ$  erwärmen, ohne daß Veränderung eintritt. — *Monobenzoat*,  $C_{18}H_{18}O_4Cl_2$ , durch 5–6-stdg. Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur; glasglänzende, flache Nadeln und Blättchen aus 50%iger Essigsäure oder aus einem Gemisch von Bzl. und Lg.; F.  $182$ – $183^\circ$ ; ll. in Eg.; zll. in A.

$\alpha,\beta$ -Pulenenon,  $C_9H_{14}O$  (IX.), durch 4–5-tägiges Behandeln von Dichlor- $\alpha,\beta$ -pulenenon mit Zinkstaub u. Essigsäure, oder aus  $\beta,\gamma$ -Pulenenon durch Umlagerung mittels  $H_2SO_4$ ; wasserhelles Öl von angenehm ätherischem, an Krauseminze erinnernden Geruch; Kp.<sub>753</sub>  $208^\circ$ ; Kp.<sub>15</sub>  $86$ – $88^\circ$ ; D.<sup>16,5</sup><sub>4</sub>  $0,9317$ ;  $n_D^{16,5} = 1,47958$ . — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{17}ON_3$ ; flache, glasglänzende Prismen aus verd. oder reinem Methylalkohol; F.  $200$ – $201^\circ$ ; ll. in h., zll. in k. Methylalkohol. — Durch Oxydation des Ketons mit  $KMnO_4$  in W. bildet sich hauptsächlich  $\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha'$ -oxyadipinsäure,  $C_9H_{16}O_5$  (X.); schlecht ausgebildete Krystalle aus W. beim Verdunsten; F.  $145$ – $148^\circ$ ; sl. in W.; fast unl. in Bzl. —  $Ag_2 \cdot C_9H_{14}O_6$ , weißer, gallertartiger Nd.; zl. in k. W. Die S. wird durch 1-stdg. Kochen mit HJ in Trimethyladipinsäure verwandelt. — Führt man die Oxydation des  $\alpha,\beta$ -Pulenenons mit  $KMnO_4$  in wss. acetonischer Lsg. durch, so entsteht im wesentlichen  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetylbuttersäure,  $C_9H_{14}O_8$  (XI.); derbe, glasglänzende, durchsichtige Krystalle aus viel Lg. beim Verdunsten; F.  $49$ – $50^\circ$ . — *Semicarbazon*, glänzende, derbe Krystalle aus wenig Methylalkohol; F.  $169^\circ$ . — Die Säure liefert beim Behandeln mit Bromlauge  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure (XII.), F.  $79$ – $80^\circ$ .

Wird  $\alpha,\beta$ -Pulenenon mit Na u. sd. A. reduziert, so bildet sich Pulenol (XIII.);



in demselben noch vorhandene Verunreinigungen zerstört man durch Oxydation mit  $KMnO_4$ ; Kp.<sub>743</sub>  $185$ – $187^\circ$ ; Kp.<sub>23</sub>  $90$ – $92^\circ$ ; D.<sup>16,5</sup><sub>4</sub>  $0,9082$ ;  $n_D^{16,5} = 1,46319$ ; Geruch krauseminzartig. —  $H_2CrO_4$  oxydiert zu Pulenon (XIV.); Kp.<sub>760</sub>  $180$ – $182^\circ$ ; Kp.<sub>39</sub>  $90$ – $92^\circ$ ; wird in der Kälte von  $KMnO_4$  nicht angegriffen. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{17}ON_3$ , derbe, glasglänzende Prismen; F.  $176$ – $177^\circ$ . — Das gechlorte  $\alpha,\beta$ -Pulenenon liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure neben dem flüchtigen Pulenenon ein *bimeres Reduktionsprodukt des Dichlor- $\alpha,\beta$ -pulenenons*,  $C_{13}H_{20}O_2Cl_4$  (XV.). In annähernd quantitativer Ausbeute erhält man die Substanz,

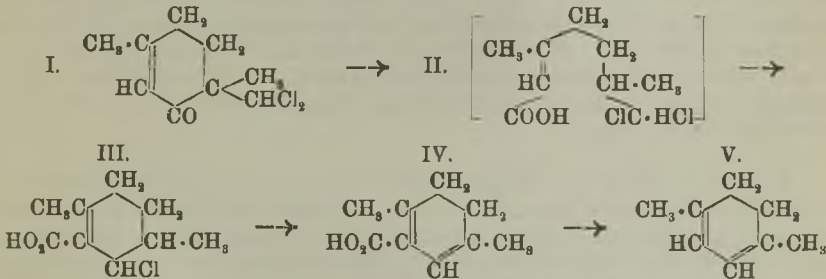


wenn man mit Natriumamalgam in A. + Eg. bei  $0$ – $10^\circ$  arbeitet; feine, seiden-

glänzende Nadelchen aus Bzl.; F. unscharf 215—225°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1790—1816. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

**K. Auwers u. M. Hessenland**, *Umwandlung eines Dichlor- $\alpha,\beta$ -pulenonens in ein  $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-p-xylol*. Die im vorigen Referat beschriebenen Pulenonderivate liefern durch Einw. von Alkalien Ketone, chlorhaltige und chlorfreie SS. und KW-stoffe. — Auf das Dichlor- $\alpha,\beta$ -pulenonon,  $C_9H_{11}OCl_2$ , wirkt alkoh. KOH zunächst ringsprengend; die hierbei vermutlich entstehende zweifach gechlorte Säure konnte jedoch, wegen ihrer Unbeständigkeit, nicht isoliert werden. Das erste faßbare Rk.-Prod. ist eine einbasische, ungesättigte Säure,  $C_9H_{11}O_2Cl$ , die unter Abspaltung von HCl leicht in die Säure  $C_9H_{13}O_2$  übergeht. Daneben bildet sich regelmäßig, in größerer oder geringerer Menge, ein KW-stoff  $C_9H_{13}$ ; die gleiche Substanz liefert auch die Säure  $C_9H_{11}O_2$ , wenn man sie mit verd. Mineralsäure oder Oxalsäure kocht oder für sich erhitzt. — Der KW-stoff hat sich als ein Dihydroderivat des p-Xylols erwiesen; er gab bei der Nitrierung die beiden Dinitro-p-xylole, schließlich Trinitro-p-xylol. Entsprechend liegt in der chlorfreien S. eine Dihydro-p-xylolsäure vor; denn man erhält Isoxylsäure [1,4-Dimethylbenzoesäure-(2)], wenn man an den Ester 1 Mol. Br anlagert und dann mit alkoh. KOH kocht.

Der KW-stoff zeigt ein abnorm hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, doch muß man die Unters. mit frisch dargestelltem Körper ausführen, da derselbe, auch im reinen Zustand, sich bald zu polymerisieren beginnt. — Aus der beobachteten Exaltation ist zu schließen, daß die beiden Doppelbindungen sich in konjugierter Lage befinden. Die Entscheidung darüber, welche von den beiden möglichen Formeln dem KW-stoff zukommt, brachte die Oxydation mit  $KMnO_4$ . Da hierbei neben Aceton Acetylaceton (mittels p-Nitrophenylhydrazin) festgestellt wurde, so ist der KW-stoff 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3); der Weg, der zu ihm vom  $\alpha,\beta$ -Pulenonon führt, läßt sich mithin durch folgende Formelreihe bezeichnen:



Von den bis jetzt beschriebenen Dihydroxylolen stellen Vff. Formel, D. und Kp. in einer Tabelle zusammen; es sind: 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4), 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,5), Dihydro-o-xylol, 1,3-Dimethylcyclohexadien-(1,3), 1,3-Dimethylcyclohexadien-(4,6), 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3) und Dihydro-p-xylol (v. BAEYER).

*Monochlortetrahydro-p-xylolsäure* [1,4-Dimethyl-3-chlor- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure-(2)],  $C_9H_{13}O_2Cl$  (III); man läßt zu Dichlorpulenonon (I) in h. A. allmählich eine konz., alkoh. Lsg. von KOH tropfen u. kocht zum Schluß  $\frac{1}{4}$  Stunde. Feine, weiße Nadelchen vom F. 141,5° aus niedrig sd. PAe.; in den meisten Mitteln II. Die S. bildet sich auch bei längerem Stehen von Dichlorpulenonon mit alkoh. KOH bei Zimmertemperatur. — Erwärmt man dagegen mit einem größeren Überschuß KOH in A., so entsteht in befriedigender Ausbeute  $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-p-xylolsäure [1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3)-carbonsäure-(2)],  $C_{10}H_{14}O_3$  (IV). Die Reinigung ge-

schiebt über Ag-Salz und Ester. Glasglänzende, derbe, flache Platten aus niedrig sd. PAe. bei langsamer Verdunstung; F. 40–42°; im allgemeinen all. Mit Wasserdämpfen ist die S. unzers. flüchtig. Beim Kochen in mineral-saurer, oxalsaurer oder alkal. Lsg. entsteht Dihydroxylol. Erhitzt man die Substanz für sich, so beginnt gegen 155° die Zers.; 20° höher ist die Entw. von CO<sub>2</sub> sehr lebhaft. In CS<sub>2</sub> wird 1 Mol. Br addiert. — Ag·C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, sehr lockeres Pulver, das sich rasch dunkel färbt.

Kocht man das Ag-Salz in Äther mit CH<sub>3</sub>J, so erhält man den *Methylester*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>; leicht bewegliches Öl, das sich allmählich polymerisiert und dickflüssiger wird; Kp.<sub>10</sub> 79–81°; wird durch  $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen mit alkoh. Lauge verseift. — Wie die S., addiert auch der Ester 1 Mol. Br; dieses Anlagerungsprod. liefert beim Behandeln mit sd. alkoh. KOH eine gesättigte, bromfreie Säure, die *p-Xylylsäure*, Krystalle aus Wasser; F. 131–133°. — Zur Gewinnung des  $\Delta^{1,3}$ -*Dihydro-p-xylyls*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (V.), verfährt man wie bei der Darst. der Dihydro-p-xylylsäure, nur übersättigt man die h., alkal. Fl. (nach dem Durchblasen von Wasserdampf) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder besser Oxalsäure und leitet zum zweiten Male Wasserdampf hindurch. Wasserhelles, leicht bewegliches, angenehm äth. riechendes Öl, das sich, namentlich im feuchten Zustande, rascher polymerisiert als der Dihydroxylylsäuremethylester; Kp. 135–138°; D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,8314; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,830; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,47966. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich der KW-stoff mit orangeroter Farbe, in alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rein gelb; die Lsg. in Acetanhydrid + wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist anfangs röthlich und wird dann gelb. — Trägt man den KW-stoff unter Eiskühlung in HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein, läßt 10 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt 1 Stde. und kocht schließlich 1–2 Min., so erhält man beim Eingießen in W. ein Gemisch der beiden *Dinitro-p-xylole*; bräunlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 95–99°. — Durch abermaliges Erwärmen dieses Prod. mit HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht *Trinitro-p-xytol*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>; F. 136–139°. — Beim Behandeln des Dihydroxylyls in W. mit KMnO<sub>4</sub> bei 0° bildet sich neben Aceton *Acetonylaceton*. Durch p-Nitrophenylhydrazin fallen beide Ketone als gelber Nd., dem man durch sd. A. die niedriger schm. Verb. mit Aceton entzieht. Der Rückstand, die *p-Nitrophenylhydrazinverb. des Acetonylacetons* (Osazon), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>·C(:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>)·CH<sub>3</sub>, bildet sternförmig verwachsene, spitze, orangefarbene Krystalle aus sd. Amylalkohol oder b. Essigester + PAe.; F. 210–212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1816–27. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.)

JOST.

**K Auwers**, *Bemerkung über das optische Verhalten von Cyclohexadienderivaten*. Die bewährte BRÜHLsche Regel, daß Verb., in welchen direkt aneinander stoßende, konjugierte, ungesättigte Gruppen enthalten sind, in bezug auf Mol-Refr. und, in noch stärkerem Grade, auf Moidispersion Exaltationen zeigen, scheint beim Dihydroxylol und dessen Carbonsäure (vgl. das vorige Ref.) nur in beschränktem Maße Geltung zu haben. Auch die Arbeiten anderer Forscher erwecken den Anschein, als ob bei den einfacheren Cyclohexadienen jene Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten nicht beständen. Als Beleg stellt Vf. 6 Dihydrobenzole mit konjugierten Doppelbindungen und deren optische Daten in einer Tabelle zusammen: Cyclohexadien-(1,3); 1-Methylcyclohexadien-(1,3); 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4); 1,3-Dimethylcyclohexadien-(1,3); 1,3-Dimethylcyclohexadien-(4,6) und 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3). Nur zwei der genannten Verb. weisen Exaltation auf. Wenn auch, wegen der Umlagerungsfähigkeit der Substanzen, in manchem Falle die Konstitution noch zweifelhaft ist, so kann man doch nicht allen optisch normalen Verb. andere Strukturformeln geben; es fragt sich also, ob die Regel hier eine Ausnahme erleidet, oder ob die optischen Bestst. nicht einwandfrei sind. — Auf den störenden Einfluß der sehr leicht eintretenden Polymerisation wurde schon im vorigen Ref. hingewiesen; und so ist anzunehmen, daß auch andere Substanzen,

trotz anscheinender Reinheit, nicht mehr völlig unverändert waren, als sie zur optischen Unters. gelangten. Optische Konstanten und D. sollten unmittelbar nach der Darst. bestimmt werden; eine Revision mancher Angaben unter diesem Gesichtspunkt wäre erwünscht. — Bei dem *Methylester der Dihydro-p xylylsäure*,  $C_{10}H_{14}O_2$ , wurden indessen bisher, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, nur völlig normale Werte für die Mol.-Refr. und nur wenig erhöhte für die Dispersion erhalten, ein Widerspruch, der noch der Aufklärung bedarf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1828—31. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

**F. Roohussen**, *Terpene und ätherische Öle*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. 32. 473—75. 13/5. 486—87. 16/5. 493—95. 20/5. 517 bis 519. 27/5.) BLOCH.

**F. W. Semmler**, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle*. (Über *Elemicin und Isoelemicin*). In der voraufgegangenen Mitteilung über das *Manila-Elemi* (S. 63) hat Vf. nachgewiesen, daß in den hochsd., spez. schweren Anteilen des aus diesem Harz mittels Wasserdampf isolierbaren Öles sich eine *Elemicin* genannte Verb. befindet, die ebenso wie ihr jetzt als „*Isoelemicin*“ bezeichnetes, bei der Einw. von Natrium entstehendes Umwandlungsprod. von  $KMnO_4$  zu Trimethylgallussäure oxydiert wird. Um nun die Frage zu entscheiden, ob die bei letzterer Rk. zu Carboxyl verbrennende ungesättigte Seitenkette ein Allyl- oder Propenylrest (ev. auch eine noch längere ungesättigte Kette) ist, hat Vf. das *Elemicin* und dessen Isomeres mit Ozon in Bzl. bei Ggw. von etwas W. oxydiert. — Hierbei lieferte das *Elemicin*, neben kleinen Mengen *Trimethylhomogallusaldehyd*,  $(CH_3O)_3^{3,4,5}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$  (Kp.<sub>10</sub> 162—165°; F. des Semicarbazons 188°), die *Trimethylhomogallussäure*,  $C_{11}H_{14}O_6$ , vom F. 119—120°. Die Doppelbindung in der Seitenkette des *Elemicins* muß demnach in  $\beta$ ,  $\gamma$ -Stellung stehen, mithin eine Allyl- (ev. auch Butenylgruppe) vorhanden sein. Unter der Einw. von Natrium verschiebt sich diese Doppelbindung in die  $\alpha$ ,  $\beta$  Stellung, denn das *Isoelemicin* lieferte bei der Behandlung mit Ozon den vor kurzem von MAUTHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41 920; C. 1908 I. 1623) synthetisch dargestellten *Trimethylgallusaldehyd*,  $(CH_3O)_3^{3,4,5}C_6H_2 \cdot CHO$ ; F. 75°, Kp.<sub>10</sub> 163—165°; F. des *Semicarbazons* 218°. Das *Oxim*,  $C_{10}H_{14}O_5 : N \cdot OH$  (F. 82—84°; Kp.<sub>10</sub> 198—200°) geht bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen mit Acetanhydrid in *Trimethylgallussäurenitril*,  $C_{10}H_{11}O_5N$ , über; F. 93°; Kp.<sub>10</sub> 180—185°; liefert bei der Verseifung Trimethylgallussäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1918—21. 13/6. (Ende Mai) Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

**Daufresne u. Flament**, *Über den linksdrehenden Bestandteil des Esdragonöles*. (Forts. von Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 11; C. 1908. I. 1057.) Der in den höher sd., bei der Dest. W. verlierenden u. verharzenden Fraktionen des *Esdragonöles* enthaltene linksdrehende Bestandteil läßt sich dieser Fraktion durch Na-Disulfid nahezu völlig entziehen. Wahrscheinlich handelt es sich um ein *Aldol*, vielleicht um eines der beiden folgenden:  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$  oder  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHO$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 656—58. 5/6. Paris. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

**Ernest Gouling und Russell George Pelly**, *Das flüchtige Öl der Blätter von Ocimum viride*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Wasserdampfdestillation der Blätter von *Ocimum viride* erhält man ein orange gelbes Öl,  $D_{16}^{15}$  0,9115,  $[\alpha]_D = +1^{\circ}30'$ , in allen Verhältnissen mit 90% ig. A. mischbar, das ungefähr aus 32% Thymol, 40% Alkoholen, 2% Estern und einem Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , Kp. 160—166°,  $D_{16}^{15}$  0,8456,  $[\alpha]_D = +0^{\circ}10'$ , besteht. (Proceedings Chem. Soc. 24. 63—64. 17/3.) FRANZ.

**David Hooper**, *Öl von Lawsonia alba Lamk.* Die Samen von *Lawsonia alba* Lamk., der *Hennapflanze* des westlichen Asiens, sind 1,5–2 mm lang, zimtbraun u. ohne ausgesprochenen Geruch und Geschmack; sie enthalten 10,6% Feuchtigkeit, 10,48% Öl (durch Ä. extrahiert), 5% Eiweißstoffe, 33,62% Kohlehydrate, 33,55% Faserstoff und 4,75% mineralische Bestandteile, gehören also nicht zu den eigentlichen ölliefernden Samen. Das aus ihnen gewonnene Öl ist dunkelgrün, wird bei 25,5° fest u. verdickt sich allmählich durch Oxydation; es hat die Jodzahl 121,63, die SZ. 127,45 u. ist, abgesehen von der Farbe, dem Mohnöl ähnlich. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 781. 13/6.)

HELLE.

**Lüppo-Cramer**, *Über blaues Erythrosinsilber*. Setzt man bei der Ausfällung der Alkalisalze der Eosinfarbstoffe mit Silbernitrat Schutzkolloide (Gelatine, Gummi) zu, erhält man die Silbersalze in schönen kolloiden Lsgg. *Erythrosin* (*Tetrajodfluoresceinnatrium*) gibt ein sehr feines Sol des Ag-Salzes, welches intensiver blau gefärbt ist als das Na-Salz und ähnlich den Ag-Haloiden einer Reifung zugänglich ist. Noch vollkommener ist die B. eines ganz rein blau gefärbten Erythrosinsilbers durch Reifung bei Ggw. von AgBr oder AgCl. Als optischer Sensibilisator läßt sich dieses nicht gut verwenden; wahrscheinlich sind nicht mehr im Solzustande befindliche Teilchen des gereiften Farbstoffs nicht mehr imstande, die Silberhaloide anzufärben. — Die kolloiden Silbersalze von *Fluorescein*, *Dibromfluorescein*, *Tetra-bromfluorescein* (*Eosin*), *Rose bengale* (*Tetrajoddichlorfluorescein*) zeigten in Ggw. von kolloidem AgBr keine Reifung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 325 bis 326. Mai. Frankfurt a/M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER Akt.-Ges.)

GROSCHUFF.

**A. Bistrzycki u. B. v. Siemiradzki**, *Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus sekundären und primären Carbonsäuren*. In Übereinstimmung mit früheren Befunden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 51; C. 1906. I. 758) spalten die von den Vf. neu untersuchten sekundären Säuren beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  erhebliche Mengen Kohlenoxyd ab, meist ca.  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge; der Prozeß verläuft, im Gegensatz zu den meisten tertiären SS., nie quantitativ und stets erst bei höherer Temperatur. Primäre SS. ergeben im allgemeinen sehr viel weniger CO; wo es in nicht unerheblicher Menge erhalten wurde (z. B. aus Isobutylessigsäure), scheint es durch tiefgreifende, wahrscheinlich oxydative Zers. der S. zu entstehen. — Aus *Diphenylelessigsäure* entsteht mit rauchender  $H_2SO_4$  (7%  $SO_2$ ) bei Zimmertemperatur *Benzhydryläther*,  $C_{16}H_{22}O = [(C_6H_5)_2CH]_2O$  (farblose, rhombische Tafelchen aus Lg., F. 109°), und *Benzhydrol*.

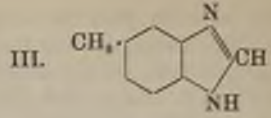
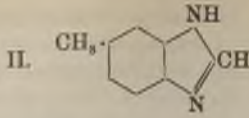
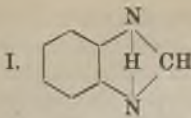
*Tetranitrodiphenylelessigsäureäthylester*,  $[C_6H_5(NO_2)_2]_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ , wird erheblich schwerer als Diphenylelessigsäure angegriffen; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird bei ca. 150° schwarz, entwickelt aber erst bei ca. 200° erheblich CO und  $SO_2$ . — Etwa in demselben Maß wie die p-Oxydiphenylelessigsäure entwickelt ihr *Dibromderivat*,  $HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH(C_6H_5)CO_2H$ , mit konz.  $H_2SO_4$  CO und  $SO_2$  von ca. 160° ab. — *2,5-Dimethylhydratropasäure* gibt bei 140–160° CO neben  $SO_2$ . — *Hexahydrobenzoesäure* verkohlt mit  $H_2SO_4$  von 135° ab u. entwickelt stark  $SO_2$ , wenig CO. — Dagegen verläuft bei der *Chinasäure* die CO-Abspaltung ganz glatt bei 45–200°. — *Campfersäure*, die mit konz.  $H_2SO_4$  bei 60–80° die monomolekulare Menge CO liefert, entwickelt bei weiterem Erhitzen bis ca. 200° nur noch sehr wenig, eine Bestätigung der Regel, daß durch eingetretene Sulfonierung der Substanz ihre Fähigkeit zur Abspaltung von CO in hohem Grade vermindert wird. — *Isobuttersäure* spaltet relativ viel CO ab (140–155°), *Diäthylelessigsäure* etwas weniger, *n-Buttersäure* sehr wenig. — *n-Valeriansäure* gibt von 160° ab etwas  $SO_2$ , *Isovaleriansäure* von 155° an etwas CO, gleich darauf auch  $SO_2$ . — *n-Capronsäure* entwickelt von ca. 160° ab  $SO_2$ , erst nachher CO, während *Isobutylessigsäure* von

170° reichlich  $\text{SO}_2$ , von 190° ab CO liefert. — *Trichloressigsäure* zerfällt von 160° ab unter Entw. von CO und  $\text{SO}_2$ , destilliert dabei aber zum großen Teil aus der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  heraus. — Mit sd. Phenol gibt *Trichloressigsäure* kein CO (vgl. ANSELMINO, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 390; C. 1907. I. 339), mit sd. Thymol von ca. 200° ab wenig CO neben HCl. — Zum Schluß wird die früher (l. c.) angeführte Literaturzusammenstellung über CO-Abspaltungen vervollständigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1665—72. 23/5. [6/5.] Freiburg, Schweiz. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

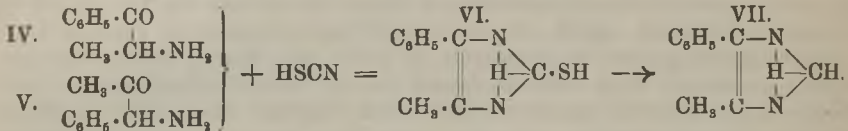
**Hans v. Liebig, Darstellung von Benzilsäure.** Größere Mengen von Benzilsäure lassen sich bequem auf folgende Weise darstellen. Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben 100 g KOH und 200 g W. und nach Lsg. des KOH 200 g A. gesetzt und auf dem Wasserbade von Beginn des Siedens der Fl. noch 10 bis höchstens 12 Minuten erhitzt. Nach einigen Stunden werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit A. gewaschen, in 2 l W. gel., filtriert und sd. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Läßt sich am besten aus sd. Bzl. umkrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1644—45. 23/5. [21/4.] Gießen. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

**Hans v. Liebig, Tritancarbonensäuren (Tritan = Triphenylmethan; Tritansäure = Triphenylmethancarbonsäure).** Vf. findet, daß man eine Reihe von teils bekannten, teils unbekanntem *Oxytritanensäuren* oder deren Lactonen bequem darstellen kann, indem man *Benzilsäure mit Phenolen* ohne jeden Zusatz  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. auf 180—200° erhitzt und die Schmelzen mit W. und Sodalg. extrahiert. In letzterer lösen sich die freien SS., während der Rückstand die Lactone darstellt. — *p-Oxytritanensäure* aus Phenol und Benzilsäure. Daneben entstehen 10—20% *o-Oxytritanensäurelacton*. — *o-Kresol* liefert *2-Oxy-3-methyltritanensäurelacton*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Derbe Nadeln aus A., F. 136—137°. Daneben entsteht der *Phenoläther der 3-Methyl-4-oxytritanensäure*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Krystalle aus Bzl. Sintert über 130°, bei 140—143° Aufschäumen, dann erstarrt die M. wieder und schm. bei 215°. — *m-Kresol* gibt *2-Methyl-4-oxytritanensäure* und *2-Oxy-4-methyltritanensäurelacton*. — *p-Kresol* liefert außer der *p-Oxysäure* und dem ebenfalls bekannten Lacton noch *2,2'-Methyl-4,4'-oxytritanensäure-5,5'-äther*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Nadeln aus Bzl., F. 245°. Die Methoxytritanensäuren geben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gelb- bis Orangefärbung. Thymol gab neben der bekannten *p-Oxysäure* in geringer Menge *2-Oxy-3-methyl-6-isopropyltritanensäurelacton*. Blättchen aus A., F. 124°. Färbt sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. beim Schmelzen rot. Hydrochinon gab *2,5-Dioxytritanensäurelacton*, F. 200—201°. Färbt sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb. — *2,5-Dimethoxytritanensäuremethylester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (Darst. Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 151; C. 1905. II. 1024). Graustichige Blättchen aus A., F. 133°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt Oliv-, dann Grünfärbung. — Brenzcatechin liefert *2,3-Dioxytritanensäurelacton*. Krystalle aus A., F. 136°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt Gelbfärbung. — Guajacol liefert ein Gemenge von SS., hauptsächlich wahrscheinlich die bekannte *3-Methoxy-4-oxytritanensäure*.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit roter Farbe. — Orcin gab *2,4-Dioxy-6-methyltritanensäurelacton*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Vielseitige Krystalle mit Krystallbenzol aus Bzl., F. 177° (nach dem Trocknen bei 100°). — Pyrogallol gab *2,3,4-Trioxytritanensäurelacton*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Krystalle aus Bzl., ll. in h. Sodalg., F. 184°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt schwache Rosafärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1645—48. 23/5. [22/4.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

**S. Gabriel, Tautomerie in der Imidazolreihe.** Wie O. FISCHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 88; C. 1907. I. 1052) nachgewiesen hat, ist das *Benzimidazol* virtuell tautomer, so daß ihm nur die Formel I. mit unbestimmter Stellung des H-Atoms zwischen den beiden N-Atomen gegeben werden kann, während erst beim Vorhandensein von Substituenten im Benzolkern eindeutige Formeln für die Isomere u. z. B. II. u. III. aufzustellen sind. — Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den



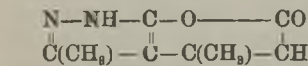
monocyclischen Imidazolen, denn aus dem  $\alpha$ -Aminopropiophenon (IV.; BEHR-BREGOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1522; C. 97. II. 205) und dem  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -aminoacetone (V.; Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1152; C. 1908. I. 1891) wurde nach dem Verf. von GABRIEL und PINKUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2203) mit Rhodanwasserstoff das gleiche Methylphenylimidazolylmercaptan (VI.) u. aus diesem mit  $\text{HNO}_3$  dasselbe Methylphenylimidazol (VII.) gewonnen:



Das Mercaptan V. krystallisiert in Blättchen, die sich von etwa  $260^\circ$  ab rosa färben, bei ca.  $280^\circ$  sintern und bei  $298$ – $299^\circ$  zu einer dunkelbraunen Fl. schm. — Das Imidazol VI. erhält man in Blättchen, die bei  $183^\circ$  sintern und bei  $185^\circ$  in eine braunviolette Fl. übergehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1926–28. 13/6. [30/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Carl Bülow und Fritz Schaub, Über das 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron, das Lacton der Isopropylmethyloxyppyrazolcarbonsäure. Die Verb.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , welche zuerst von KNORR und ROSENGARTEN (LIEBIGS Ann. 279. 242; C. 94. II. 431) beschrieben worden ist und von BÜLOW u. LOBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 708; C. 1907. I. 944) unter den pyrolytischen Zersetzungsprodd. des Bisacetessigester-oxal säuredihydrazons erhalten wurde, ist neuerdings von L. WOLFF u. SCHREINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 550; C. 1908. I. 1279) als das „Lacton der Isopropylmethyloxyppyrazolcarbonsäure“ (s. Formel) erkannt worden. Die zweite, von BÜLOW u. LOBECK für die Verb.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$  in Betracht gezogene Konstitutionsmöglichkeit verliert dadurch ihre Berechtigung. Die Vf. schlagen für das Lacton die Bezeichnung 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron vor. Diese Verb. wurde neben dem Dibenzoylhydrazin bei der Zerlegung des Acetessigesterbenzoylhydrazons erhalten. — Das Acetessigesterbenzoylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , haben die Vf. ebensowenig wie CURTIUS und TRACHMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 51. 166; C. 95. I. 642) in krystallinischem Zustande erhalten. Es bildet sich beim Erhitzen von Benzoylhydrazin (8 g) mit Acetessigester (10 g) auf dem Wasserbade. Erhitzt man die so erhaltene Schmelze auf  $130$ – $140^\circ$ , so erstarrt sie zu einer gelben M., aus der nach dem Umkrystallisieren aus A. die Nadeln des Dibenzoylhydrazins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , von den derben Prismen des 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyrons durch Schlemmen trennen lassen. — Letztere Verb. wird in 91% Ausbeute bei 6-stdg. Erhitzen von 1 g Benzoylhydrazid u. 4 g Acetessigester auf  $175^\circ$  erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1945–47. 13/6. [30/5.]



methoxyppyrazolcarbonsäure“ (s. Formel) erkannt worden. Die zweite, von BÜLOW u. LOBECK für die Verb.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$  in Betracht gezogene Konstitutionsmöglichkeit verliert dadurch ihre Berechtigung. Die Vf. schlagen für das Lacton die Bezeichnung 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron vor. Diese Verb. wurde neben dem Dibenzoylhydrazin bei der Zerlegung des Acetessigesterbenzoylhydrazons erhalten. — Das Acetessigesterbenzoylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , haben die Vf. ebensowenig wie CURTIUS und TRACHMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 51. 166; C. 95. I. 642) in krystallinischem Zustande erhalten. Es bildet sich beim Erhitzen von Benzoylhydrazin (8 g) mit Acetessigester (10 g) auf dem Wasserbade. Erhitzt man die so erhaltene Schmelze auf  $130$ – $140^\circ$ , so erstarrt sie zu einer gelben M., aus der nach dem Umkrystallisieren aus A. die Nadeln des Dibenzoylhydrazins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , von den derben Prismen des 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyrons durch Schlemmen trennen lassen. — Letztere Verb. wird in 91% Ausbeute bei 6-stdg. Erhitzen von 1 g Benzoylhydrazid u. 4 g Acetessigester auf  $175^\circ$  erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1945–47. 13/6. [30/5.]

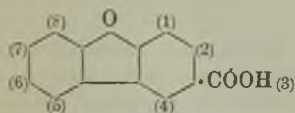
Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

W. Borsche und W. Bothe, Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds. Wird eine Eg.-Lsg. des (rohen) Oxyds allmählich mit  $\text{HNO}_3$  der D. 1,52 unter Umschütteln vermischt, so tritt unter Entw. von Stickstoffoxyd bald lebhaftere Rk. ein, nach deren Ablauf man noch einige Minuten erwärmt; das mit A., in dem es nur



wl. ist, ausgekochte Rohprod. kristallisiert aus Eg. in Nadelchen vom F. 181—182° und ist ein *Mononitrodiphenylenoxyd*,  $C_6H_4 \langle O \rangle C_6H_3 \cdot NO_2$ . — Bei der Reduktion mit Sn + rauchender HCl liefert es das Zinndoppelsalz des zugehörigen *Aminodiphenylenoxyds* in perlmutterglänzenden Blättchen (aus verd. HCl), aus welchen man mit  $H_2S$  das salzsaure Aminodiphenylenoxyd als in W. wl. Blättchen gewinnt, die sich bei etwa 220° zers. Die freie Base schm. nach dem Umlösen aus verd. A. bei 94°. — Ihr *Diacetylderivat*,  $C_{11}H_7O \cdot N(COCH_3)_2$ , entsteht aus dem Chlorhydrat durch 1-stünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat; Nadeln aus verd. A.; F. 83°. — *Benzoylaminodiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , durch Einw. von Benzoylchlorid auf die in Pyridin gel. Base gewonnen, bildet in A. l. Krystalle vom F. 201°. — Die Suspension des salzsaurenamins in n-HCl gibt mit Nitrit eine klare Lsg. von *Diphenylenoxyddiazoniumchlorid*, die bei Ggw. von freier S. auch gegen hohe Temperaturen sehr widerstandsfähig ist und deshalb durch Verkochen nicht in ein Oxydiphenylenoxyd verwandelt werden konnte, während sie in alkal. Lsg. mit Phenol glatt zum *Diphenylenoxydazophenol*,  $C_6H_4 \langle O \rangle C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , gekuppelt werden konnte; rotbraune, bei 199° schm. Krystalle. — Als in die eiskalte Lsg. des Diazoniumchlorids langsam eine alkal. Lsg. von Natriumsulfid eingerührt wurde, schied sich das *diphenylenoxydazosulfosaure Natrium*,  $C_{12}H_7O \cdot N : N \cdot SO_3Na$ , als gelbes, aus h. W. umkristallisierbares Krystallpulver aus, das sich durch Erwärmen mit Zinkstaub in schwach essigsaurer Fl. zu *diphenylenoxydhydrazinsulfosaurem Natrium*,  $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$ , reduzieren ließ. Aus diesem Salz entstand dann beim Aufkochen mit HCl das Chlorhydrat des *Hydrazinodiphenylenoxyds*,  $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ ; Blättchen aus verd. HCl; F. 225°. Die zugehörige freie Base ist ziemlich unbeständig; aus verd. A. scheidet sie sich in Blättchen vom F. 152° ab. — Beim Umsetzen mit KJ ergab das Diphenylenoxyddiazoniumchlorid das *Joddiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_7OJ$ ; gelbliche Blättchen aus Methylalkohol; F. 142°. — Mit Cuprocyanid bei 70° entstand *Cyandiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_7O \cdot CN$ ; Nadelchen aus Methylalkohol oder Essigsäure; F. 120°; wird durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoh. KOH zum K-Salz einer *Diphenylenoxydcarbon-säure* verseift. Die S. scheidet sich aus verd. A. in Nadeln vom F. 266° aus; ein identisches Prod. ist von GALEWSKY (LIEBIGS Ann. 264. 191) durch Oxydation von *Acetodiphenylenoxyds*,  $C_{12}H_7O \cdot CO \cdot CH_3$ , mit Na-Hypochlorit erhalten worden. Falls nun die Annahme zutrifft, daß bei der Übertragung der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. auf das Diphenylenoxyd der Acylrest wie auch in anderen Ringsystemen in p-Stellung zum O-Atom tritt, so würde die Diphenylenoxydcarbon-säure nebenstehende Formel haben, und ebenso müßten die übrigen, in dieser Mitteilung beschriebenen Substanzen 3-Derivate des Diphenylenoxyds sein. — Leichter isolierbar als das dem Ausgangsmaterial in den physikalischen Eigenschaften zu nahe stehende Acetoderivat ist das mittels Benzoylchlorid +  $AlCl_3$  darstellbare *Benzoyldiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_7O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Nadeln; F. 167—168°; ll. in Bzl., schwerer in Ä. und A., fast unl. in Lg.; auch unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar. — Das Oxim erwies sich in allen Solvenzien ll., kristallisierte aber aus keinem wieder aus; es wurde deshalb in sein *Benzoylderivat*,  $C_{12}H_7O \cdot C( : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 ) \cdot C_6H_5$ , verwandelt; Krystallpulver aus verdunstendem Bzl.; F. 246°; unl. in A., Ä., l. in Bzl., Eg.; lieferte beim Erwärmen mit alkoh. KOH das Oxim als ein lockeres, weißes Pulver vom F. 234—235° zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1940—44. 13/6. [2/6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.



Das Oxim erwies sich in allen Solvenzien ll., kristallisierte aber aus keinem wieder aus; es wurde deshalb in sein *Benzoylderivat*,  $C_{12}H_7O \cdot C( : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 ) \cdot C_6H_5$ , verwandelt; Krystallpulver aus verdunstendem Bzl.; F. 246°; unl. in A., Ä., l. in Bzl., Eg.; lieferte beim Erwärmen mit alkoh. KOH das Oxim als ein lockeres, weißes Pulver vom F. 234—235° zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1940—44. 13/6. [2/6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

ketone. *Alkyl-4-chinoline*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 974.) Nachzutragen ist folgendes. Die Fixierung der primären u. sekundären aromatischen Amine durch die Vinylketone erfolgt nicht mit der gleichen Energie, wie diejenige der aliphatischen Amine, dafür aber ohne Komplikationen. Diese  $\beta$ -Aminoketone lassen sich nicht aus den  $\beta$ -Chloräthylketonen und den aromatischen Aminen, wenigstens nicht aus den primären, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Entfernung des Aminchlorhydrats durch W.) darstellen. Bei Abwesenheit von W. entstehen aus den  $\beta$  Chloräthylketonen u. Anilin die Alkyl-4-chinoline.

$\beta$ -Anilinoäthyläthylketon,  $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , aus Anilin und Vinyläthylketon bei etwa 45°, besser aus 1 Mol.  $\beta$ -Chloräthyläthylketon und 2 Mol. Anilin in Ggw. von W. bei Wasserbadtemperatur, weiße Tafeln aus Ä., F. 55,5°, l. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{15}ON_4$ , Krystalle aus A., F. 130° unter Zers. *Phenylharnstoff*,  $C_{13}H_{19}O_2N_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 76—77°.  $\beta$ -Anilinoäthylpropylketon,  $C_{13}H_{17}ON$ , aus Anilin u.  $\beta$ -Chloräthylpropylketon in Gg. von W., schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 60°, in k. Ä. leichter l., als in A. *Phenylharnstoff*,  $C_{19}H_{23}O_2N_2$ , Krystalle aus A., F. 107—108°.  $\beta$ -Methylanilinoäthyläthylketon,  $C_{13}H_{17}ON$ , aus Methylanilin und Vinyläthylketon, Fl, Kp.<sub>15</sub> 164°. *Semicarbazon*,  $C_{13}H_{20}ON_4$ , Krystalle aus A., F. 163°. Pikrat,  $C_{15}H_{20}O_8N_4$ , lebhaft gelb gefärbtes Krystallpulver, F. 110°, zers. sich beim Umkrystallisieren.  $\beta$ -Anthranilinoäthyläthylketon,  $C_{15}H_{15}O_3N$ , aus Anthranilsäure u. Vinyläthylketon bei etwa 60°, Nadeln, F. 106°; die Benzollsg. fluoresziert schön violett.

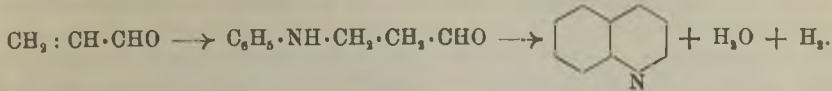
Daß  $\beta$ -Anilinoäthyläthylketon wird durch konz.  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemperatur nicht verändert, durch Anilin bei 180° in Vinylketon und Anilin gespalten, durch konz. HCl bei Wasserbadtemperatur nur in sehr geringem Maße in Äthyl-4-chinolin verwandelt, dagegen erhält man die letztere Verb. auch beim Erhitzen von  $\beta$ -Anilinoäthyläthylketon mit Diäthylanilinchlorhydrat auf dem Wasserbade. Ebenso entsteht Äthyl-4-chinolin, wenn auch langsamer u. in schlechterer Ausbeute, beim Erhitzen des  $\beta$ -Chloräthyläthylketons mit Anilinchlorhydrat in alkoh. Lsg. unter gleichzeitiger Entw. von HCl. Die Ausbeute an *Alkyl-4-chinolin* wird wesentlich verbessert (ohne daß dieselbe jedoch 20% übersteigt), wenn man eine gewisse Menge Anilinchlorhydrat zusetzt. Man verwendet am besten 2 Mol. Anilin, 1 Mol. Anilinchlorhydrat, 1 Mol.  $\beta$ -Chlorketon und soviel absol. A., als dem Gewicht des Anilinchlorhydrats entspricht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 658—67. 5/6. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

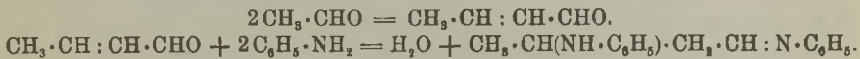
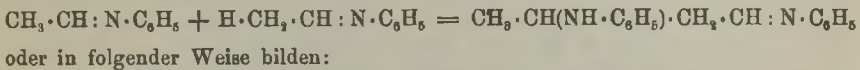
E. E. Blaise und M. Maire, *Über die Alkyl-4-chinoline. Mechanismus der Reaktionen von Skraup und von Doebner und Miller*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 974.) Nachzutragen ist folgendes. *Äthyl-4-chinolin*,  $C_{11}H_{11}N$ , farblose Fl. von weniger charakteristischem Geruch, als das Chinolin selbst, Kp.<sub>9</sub> 134°. Pikrat,  $C_{17}H_{14}O_7N_4$ , kanariengelbe Nadeln aus A. oder Aceton, F. 192° unter Zers., swl. in A. ( $C_{11}H_{11}N$ )<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, braune Nadeln aus h. W., F. 94°. ( $C_{11}H_{11}N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangegelbe Krystalle aus konz. HCl, F. 208° unter Zers.  $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 156°. ( $C_{11}H_{11}N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 161°.  $C_{11}H_{11}N \cdot HBr \cdot CdBr_2 + H_2O$ , Nadeln aus W., F. 204°. Jodmethylatdijodid,  $C_{11}H_{11}NJ_2$ , durch Erhitzen des Chinolins mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. im Rohr auf 100° u. Versetzen der Lsg. des gebildeten Jodmethylats mit einer Lsg. von Jod in Essigester, braune Krystalle von metallischem Aussehen, F. 120—121°. — *Propyl-4-chinolin*,  $C_{13}H_{13}N$ , Fl. von chinolinartigem Geruch, Kp.<sub>16</sub> 159°. Pikrat,  $C_{19}H_{16}O_7N_4$ , Krystalle aus A., F. 204°. ( $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, Krystalle aus konz. HCl, F. 198° unter Zers.

$(C_{12}H_{18}N \cdot HCl)_2 \cdot H_2Cl_2$ , Krystalle aus A., F. 148°.  $C_{19}H_{18}N \cdot HBr \cdot CdBr_2$ , Krystalle aus A., F. 148°.

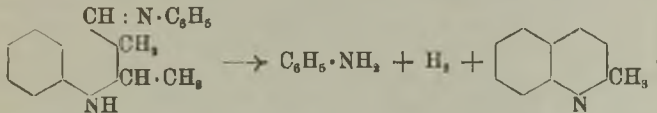
Die Rkk. von SKRAUP einerseits und von DOEBNER und MILLER andererseits beruhen auf dem gleichen Mechanismus. Die Rk. von SKRAUP ist in folgender Weise zu erklären: Anlagerung von 1 Mol. Anilin an die Doppelbindung des Acroleins und Ringschluß unter Austritt von W. und 2 Atomen H:



Nimmt man an, daß die Aldehydgruppe des Kondensationsprod. durch ein zweites Mol. Anilin in eine Phenylimingruppe übergeführt worden ist, so erfolgt der Ringschluß unter Austritt von Anilin und 2 Atomen H. — Bei der Rk. von DOEBNER und MILLER kann sich die intermediär entstehende SCHIFFSche Base entweder durch Kondensation von 2 Iminmolekülen:



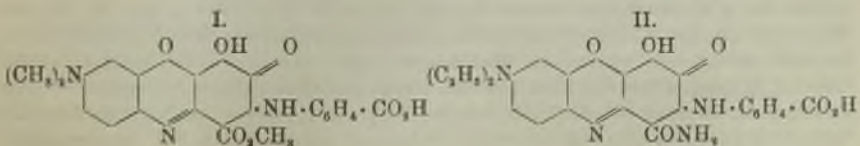
Der Ringschluß erfolgt alsdann in der oben angegebenen Weise:



(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 667—74. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer, *Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbindungen*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 199; C. 1907. I. 1502; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 604; C. 1908. I. 1285.) Da aus Gallocyanin selbst Kondensationsprodd. mit Aminen nur schwierig entstehen, wurden *Prune* (*Prune pur-SANDOZ*) u. *Correin* (*Cölestinblau B-BAYER & Co.*) als Ausgangsprodd. gewählt. — *Prune*-Hydrochlorid,  $C_{16}H_{14}O_5N_2$ , grün glänzende Nadeln (aus sd. W.), rot l. in W.; beim Verdünnen wird die Lsg. blauviolett. — Das Hydrobromid und -jodid dissoziieren leicht und verlieren bereits beim Trocknen einen Teil der gebundenen Säure. —  $C_{16}H_{14}O_5N_2 \cdot H_2SO_4$ , olivfarbige Blättchen. — Pikrat,  $C_{16}H_{14}O_5N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , grüne Blättchen. — Die freie *Correinbase*,  $C_{17}H_{17}O_4N_3$ , krystallisiert aus Eg. — Das Hydrobromid dissoziiert erheblich beim Trocknen; blau l. in W., beim Verdünnen wird die Lsg. violetter. — Pikrat,  $C_{17}H_{17}O_4N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , grün glänzende Krystalle, unl. in k., wl. in h. W. mit blaugrüner Farbe; wl. in Bzl., unl. in Ä.

Kondensationsprodd. von *Prune* und *Correin* mit aromat. Aminosäuren: *Verb.*  $C_{23}H_{19}O_7N_3$  (I), aus *Prune* u. m-Aminobenzoesäure; grüne Nadeln,



wl. in k. W. und A., unl. in Bzl., blau l. in Eg. Die rote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird beim Verdünnen rotbraun. Rotviolett l. in Ammoniak. — Verb.  $C_{23}H_{19}O_7N_3$ , aus 14 g Prune und 6 g p-Aminobenzoesäure durch ca. 2-stdg. Erhitzen mit 40 g Eg. u. 6 g Na-Acetat auf 100—120°; Nadeln (aus verd. Eg.) mit bronzigem Flächenschimmer. — Analog gibt Correin mit m-Aminobenzoesäure, Eg. u. Na-Acetat die Verb.  $C_{24}H_{23}O_6N_4$  (II.); grüne Nadeln (aus h. Eg.-A.). Die rote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird mit W. rotbraun. Blauviolett l. in Alkalien. — Dieselben Eigenschaften zeigt die Verb.  $C_{24}H_{23}O_6N_4$  aus Correin und p-Aminobenzoesäure; grüne Nadeln (aus Eg.-A.). — Durch Erhitzen von 7 g Correinhydrochlorid, 6 g Anthranilsäure und 30 g W. auf 100—110° und darauffolgendes kurzes Erwärmen mit 50 g W. u. 5 g konz. HCl auf höchstens 50° entsteht die mittels Eg. nicht darstellbare Verb.  $C_{24}H_{23}O_6N_4$ ; grüne Krystalle (aus Eg.-A.), den Isomeren ähnlich. — Kondensationsprod. mit Nitroanilinen: Verb.  $C_{22}H_{18}O_7N_4$ , aus Prune u. m-Nitroanilin mit Eg. u. Na-Acetat bei 110—120°; goldglänzende Krystalle (aus verd. Eg.), rot l. in konz.  $H_2SO_4$  (beim Verdünnen braunrot), blau in Eg. — Ähnliche Eigenschaften zeigen die mit p- und o-Nitroanilin entstehenden Derivate. — Verbindung  $C_{23}H_{21}O_6N_6$ , aus Correin und m-Nitroanilin, dunkelolive Nadeln. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Die blaue Lsg. in Eg. wird beim Verdünnen rasch rot. — Verbindung  $C_{23}H_{21}O_6N_6$ , aus Correin und p-Nitroanilin; bronzefarbige Blättchen; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, die beim Verdünnen bleibt. — m- und p-Nitroanilin kondensieren sich leicht, o-Nitroanilin schwieriger. Die Kondensation ist auch in wss. Lsg. durchführbar.

Mit Methylanilin gibt Prunehydrochlorid in sd. A. die Verb.  $C_{23}H_{21}O_6N_6$ ; Krystalle (aus Eg.), rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ , blau in Eg. — Verb.  $C_{23}H_{21}O_6N_4$ , aus Prunebase und p-Phenylendiamin in h. A.; Krystalle (aus Eg.), rot l. in konz.  $H_2SO_4$ , blau in Eg. — Analog entsteht mit Benzidin die Verb.  $C_{28}H_{24}O_6N_4$ ; Krystalle (aus Eg. oder Nitrobl. u. A.); blauviolett l. in Chlf., rotviolett in konz., rot in verd.  $H_2SO_4$ ; fast unl. in Alkalien. — Verb.  $C_{37}H_{31}O_4N_5$ , aus Correinbase und Diäthyl-p-phenylendiamin in sd. A.; schwärzlich glänzende Nadeln (aus A.) blau l. in Eg., fuchsinrot in konz.  $H_2SO_4$ . Die rote Lsg. in verd. S. wird bei starkem Verdünnen blau. — Anders scheint die Kondensation von Galloeyaninen mit Aminosulfosäuren (vgl. Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 201; C. 1906. II. 286) zu verlaufen. Das Kondensationsprod. von Prune mit Sulfanilsäure ist verschieden von den Sulfierungsprod. des Pruneanilids. Die Sulfierung des letzteren muß sehr vorsichtig und in der Kälte durchgeführt werden; die entstehende Sulfosäure ist l. u. nur als Na-Salz abscheidbar. — Vermutlich treten 2 Mol. Prune mit 1 Mol. Sulfosäure zusammen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 498—510. 29/4. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Charles Mouren und Amand Valeur, Über das Spartein. XII. Bekanntlich liefern die Jodhydrate der beiden stereoisomeren Sparteinjodmethylate beim Erhitzen das gleiche Sparteinmonojodhydrat. Während das  $\alpha$ -Sparteinjodmethylat, welches zu dieser Zers. gedient hatte, rein gewesen war, bestand das  $\alpha'$ -Jodmethylat zu etwa 50% aus dem  $\alpha$  Isomeren. Vff. haben durch fraktionierte Krystallisation von rohem Jodmethylat nun auch das  $\alpha'$ -Sparteinjodmethylat,  $[\alpha]_D = -47^\circ 2'$ , relativ wl. in W. (bei 15° zu etwa 8%), in reiner Form isoliert. Das Jodhydrat des  $\alpha'$ -Jodmethylats besitzt das  $[\alpha]_D = -40^\circ 32'$  (0,9507 g gel. in 20 ccm W.); es schm. bei 223° (korr.) unter Gasentw., um sich nach dem Wiedererstarren bei 232° (korr.) von neuem zu verflüssigen. Die Zers. dieses Jodhydrats lieferte dasselbe Sparteinmonojodhydrat, wie das früher benutzte unreine Jodhydrat. — Um zu erfahren, ob Jodmethyl bei derjenigen Temperatur, wo es von Sparteinmonojodhydrat fixiert wird, die HJ teilweise verdrängen kann, haben Vff. Sparteindijod-

hydrat mit der vierfachen Menge  $\text{CH}_3\text{J}$  6 Stdn. im Rohr auf  $140\text{--}150^\circ$  erhitzt, eine Einw. des  $\text{CH}_3\text{J}$  aber nicht feststellen können. Das hierzu benutzte Dijodhydrat wurde durch Einw. von  $\text{HJ}$  auf das Monojodhydrat und auch durch Einw. von  $\text{KJ}$  auf Sparteinsulfat dargestellt. Auch im letzteren Falle erhielten Vff. stets im Gegensatz zu den Angaben von DEMANDRE ein Salz mit 1 Mol. Krystallwasser;  $[\alpha]_{\text{D}} = -15^\circ 91'$  in  $8\%$ ig., wss. Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 674—78. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. XIII. *Anwendung der Hofmannschen Reaktion beim Spartein. Methylhemisparteilen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 1908. I. 139.) Nachzutragen ist folgendes. *N-Methylhemisparteilen*,  $\text{D}_{16} 0,9272$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = +156^\circ 5'$  (1,445 g gel. in 25 ccm absol. A.),  $n_{\text{D}} = 1,523 08$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 678—81. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. XIV. *Existenz von zwei isomeren Methylsparteinen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 264.) Nachzutragen ist folgendes. Das rohe Methylspartein läßt sich auf dem Wege über die Dijodhydrate dadurch trennen, daß man dieselben mit k. gesättigter Sodalslg. behandelt. Hierbei wird das  $\alpha$ -Methylspartein in die freie Base, das Spartein und  $\beta$ -Methylspartein in die Monojodhydrate verwandelt. Man entfernt das  $\alpha$ -Methylspartein aus der Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Ä. u. überläßt die alkal. Fl. sich selbst, wobei das Monojodhydrat des  $\beta$ -Methylsparteins im Laufe einiger Tage zum Teil auskrystallisiert. Die Mutterlauge des  $\beta$ -Methylsparteinjodhydrats macht man mit Natronlauge alkal., entzieht ihr die Basen durch Ä., verwandelt dieselben in die Monojodhydrate u. unterwirft letztere der fraktionierten Krystallisation. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 682—87. 5/6.) DÜSTERB.

Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über das Spartein*. XV.  *$\alpha$ - und  $\beta$ -Methylspartein*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 264.) Nachzutragen ist folgendes.  $\alpha$ -Methylsparteindichlorhydrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Krystalle aus Aceton + Holzgeist, unl. in Ä., wl. in Aceton, ll. in W., A. und Holzgeist,  $[\alpha]_{\text{D}} = -56^\circ 5'$ . — Das  $\alpha$ -Methylsparteindijodhydrat wird durch sd. W. partiell isomerisiert; daher enthält aus sd. W. umkrystallisiertes Dijodhydrat stets eine geringe Menge Isoparteinjodmethylat. Das  $\alpha$ -Methylsparteindijodhydrat zers. sich bei  $235^\circ$  unter lebhafter Gasentw., das  $\beta$ -Methylsparteindijodhydrat schm. bei  $54\text{--}55^\circ$ , ist swl. in W. und k. A., ll. in h. A., Holzgeist und Aceton, unl. in Bzl., und neigt zur B. von Perjodid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 687—92. 5/6.) DÜSTERBEHN.

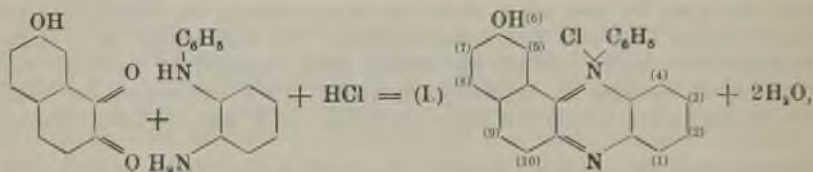
Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über das Spartein*. XVI. *Isomerisation der  $\alpha$ -Methylsparteinsalze*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1908. I. 472.) Nachzutragen ist folgendes. *Isoparteinjodmethylat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = -18^\circ 1$ , (0,7122 g gel. in 25 ccm W.).  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ , weiße Krystalle aus  $95\%$ ig. A., ll. in W.,  $[\alpha]_{\text{D}}$  des wasserfreien Salzes =  $-11^\circ 98$ , (1,9819 g gel. in 25 ccm W.), des wasserhaltigen Salzes =  $-11^\circ 36$ , (2,127 g gel. in 25 ccm W.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 692—95. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. XVII. *Bildungsweisen des Isoparteinjodhydrats*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 472.) Nachzutragen ist folgendes. *Isoparteinjodhydrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$ , weiße, mkr. Prismen aus h. W., F.  $197^\circ$  unter vorherigem ( $193^\circ$ ) Sintern, wl. in k. W.,  $[\alpha]_{\text{D}} = -33^\circ 4$ , (1,0335 g gel. in 25 ccm W.),  $-33^\circ 49$ , (1,6045 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 695—99. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. XVIII. *Untersuchung des Isosparteins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1908. I. 651). Nachzutragen ist folgendes. *Isospartein*,  $C_{16}H_{16}N_2$ , D.° 1,0411, D.<sup>18</sup> 1,0287. Das Pikrat,  $C_{15}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , krystallisiert aus Aceton in hellgelben Nadeln, F. 178° (korr.), die  $\frac{1}{3}$  Mol. Krystallaceton enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 699—704. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein*. XIX. *Konstitution der Methylsparteine und des Isosparteins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 705—10. 5/6. — C. 1908. I. 1068.) DÜSTERBEHN.

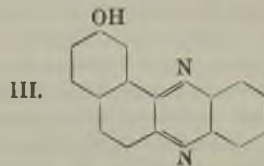
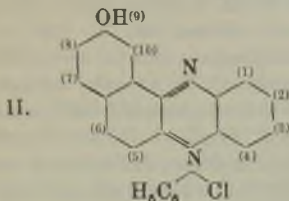
F. Kehrman und R. Brunel, *Über Azoniumverbindungen und Azine aus 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon*. Von den hydroxylierten Azoniumsalzen, welche die OH-Gruppe in m-, bezw. p-Stellung zum 5-wertigen N-Atom enthalten, gehen, sobald man die Basen durch Hydrolyse oder Zufügen von Alkalien in Freiheit zu setzen versucht, erstere meistens, letztere bisweilen unter  $H_2O$ -Abspaltung in innere Salze (Phenolbetaine) über. Um zu prüfen, ob das gleiche Verhalten auch bei anderer Stellung des Hydroxyls zutage tritt, haben Vff. das 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon mit alkylierten o-Diaminen kondensiert. Die Rk. führte in A. bei Ggw. von etwas HCl im wesentlichen zum 6-Oxy-N-phenylisonaphthophenazoniumchlorid:



während das erwartete Isomere II. nur in geringer Menge entstand. Das Isosnaphthophenazoniumsalz I. lieferte mit Alkalien eine ll., gelblichgrüne Base, die im Gegensatz zu den meisten anderen Oxyazoniumhydroxyden sich wie eine echte Ammoniumbase verhielt und weder ein phenolbetainartiges, noch ein chinoides Anhydrid bildete. Das Chlorid I. scheidet sich aus h., verd. HCl in stahlblau glänzenden, schwarzen, blätterigen Krystallen aus, die erst in viel A. oder W. mit eigentümlich dunkelroter Farbe l. sind; sehr verd. Lsgg. erscheinen grünlich; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  schmutzig gelblichgrün, nach dem Verdünnen mit W. rot. — Pt-Salz,  $(C_{22}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$ . Braunvioletter, feinkristallinischer Nd. — Wird die wss. Lsg. des Chlorids mit  $NH_3$ , Na- oder  $NH_4$ -Carbonat versetzt, so färbt sie sich grün, gibt aber an Ä. fast nichts und an Chlf. nur wenig einer gelbgrünen Verb. ab; durch Zugeben von NaCl wird das Chlorid unverändert ausgesalzen. Auch die mit wenig NaOH versetzten Lsgg. verhalten sich ebenso; beim Einleiten von  $CO_2$  färben sie sich infolge B. eines Carbonats rot. Durch  $Ag_2O$  läßt sich dagegen das dem Chlorid entsprechende *Ammoniumhydroxyd* freimachen; der beim Eindunsten hinterbleibende olivgrüne Rückstand ist jedoch größtenteils zers., da er in verd. SS. nur noch zum kleinen Teil l. ist. — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht aus dem Chlorid ein orangerotes *Acetylderivat*, das sich mit  $NaNO_3$  in das Nitrat  $C_{24}H_{17}O_2N_2 \cdot NO_3 + H_2O$  verwandelt; chromrote Nadeln oder rotbraune, flächenreiche Kryställchen aus wenig W. von 50°; die wss., mit  $NH_4$ -Carbonat versetzte Lsg. färbt sich unter Abspaltung des Acetyls langsam grün. — Pt-Salz,  $(C_{24}H_{17}O_2N_2Cl)_2PtCl_4 + H_2O$ . Scharlachrotes, krystallinisches Pulver; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelbgrün, nach Zusatz von Eis schmutzig rot. — Dichromat,  $(C_{24}H_{17}O_2N_2)_2Cr_2O_7$ . Rote Nadeln. — Beim Vermischen mit Anilin färbt sich die alkoh. Lsg. des

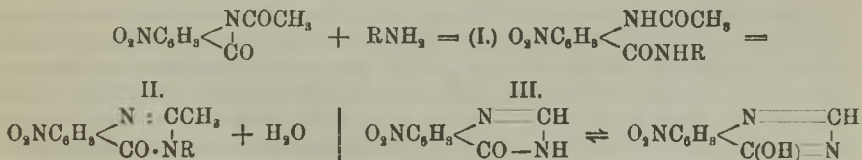
Chlorids I. dunkelblau und scheidet das 6-Oxy-3-anilino-N-phenylisonaphthophenazoniumchlorid,  $C_{20}H_{20}ON_3Cl$ , in kupferglänzenden Kryställchen ab; die aus sd. A. durch Zufügen von konz. HCl gewonnenen Krystalle zeigen starken, roten Metallglanz u. l. sich schwer in W., etwas leichter in A. mit dunkelblauer Farbe; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  schmutzigrün, auf Wasserzusatz blaugrün, dann dunkelblau.

Aus den alkoh. Mutterlaugen des Chlorids I. ist das 9-Oxy-N-phenylnaphthophenazoniumchlorid (II.) durch Ä. fällbar; die Endfraktionen bilden stahlblau glänzende, in W. unl. Krystalle mit dunkelroter Farbe; mit Anilin entsteht in der alkoh. Lsg. bald ein violettrotes Derivat. — Die dem Chlorid entsprechende Base ist blaugrün gefärbt, ließ sich aber nicht in fester Form isolieren. — Als o-Phenylendiaminchlorhydrat mit 7-Oxy- $\beta$ -naphthochinon und sehr wenig HCl in A. erwärmt wurde, schied sich das Chlorhydrat des 9-Oxynaphthophenazins (III.) in gold-



glänzenden Krystallen aus. Diese liefern mit Na-Acetat die freie Base in gelben, bei  $285^\circ$  schm. Blättchen (aus A.); Lsg. in sehr verd. NaOH gelblichrot, in konz.  $H_2SO_4$  gelblichgrün, auf Zusatz von Wasser braun, dann rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1832–37. 13/6. [23/2.] Mülhausen. Chemieschule.) STELZNER.

**Marston Taylor Bogert u. William Klaber, Untersuchungen über Chinazolone.** 20. Mitteilung. Über gewisse 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolone aus 4-Nitroacetantranil. (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 517; C. 1907. II. 255; vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 729; C. 1907. II. 542.) Es wurde die Einw. von  $NH_3$  u. Aminen (Methyl-, n-Propyl-, Benzyl-,  $\beta$ -Naphthylamin, Anilin und p-Anisidin) auf 4-Nitroacetantranil untersucht. Die Rk. entspricht der Gleichung:



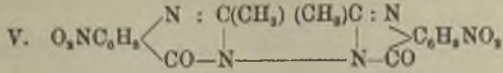
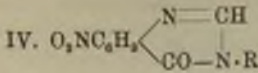
In zwei Fällen gelang es, das intermediäre Amid (I.) zu isolieren. 4-Nitroacetantranil konnte auch mit Aminonitrilen u. Aminosäureestern, aber nicht mit freien Aminosäuren und deren Salzen kondensiert werden. Verwendet wurden Ester und Nitril des Glycins u. der Anthranilsäure u. aus diesen die entsprechenden Chinazolone erhalten. Durch Verseifen der Chinazolonnitrile oder durch Einw. von  $NH_3$  auf die Chinazolonester konnten die entsprechenden Amide und aus diesen wieder durch Essigsäureanhydrid die ursprünglichen Nitrile gewonnen werden. Mit Hydrazin wurde 3-Aminochinazolone u. das entsprechende Dichinazolyl erhalten. Bei der BÜLowschen Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335) entsteht das entsprechende Pyrrolderivat. — 7-Nitro-4-chinazolone (III.) wurde aus 4-Nitro-2-aminobenzoessäure und Formamid dargestellt und 7-Amino-2-methyl-4-chinazolone (IV.) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb.

Experimentelles. 7-Nitro-4-chinazolone (7-Nitro-4-oxychinazolin),  $C_8H_8O_2N_2$

(III), lange, glänzend gelbe Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 276° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolon (7-Nitro-2-methyl-4-oxychinazolin) (II, R = H), bildet nach sorgfältiger Reinigung schwach grünliche, seidenglänzende Nadeln, die bei 287 bis 290° schm. (BOGERT u. SELL, l. c., geben F. 275–277° an). Löst sich in Sodalg. und wird beim Sättigen der Lsg. mit CO<sub>2</sub> wieder gefällt, da es in Dicarbonatlg. unl. ist. Löst sich auch in konz. NH<sub>3</sub>, wird aber beim Kochen der Lsg. wieder gefällt. Aus geschmolzenem Ammoniumacetat kristallisiert es unverändert. Bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine aus A. in farblosen Säulen kristallisierende, bei ca. 327° (unkorr.) schm. Verb., die sich in kaust. oder kohlen-sauren Alkalien mit roter Farbe löst. Löst man das Chinazolon in verd. KOH u. sättigt die Lsg. mit festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so fällt das K-Salz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>K, aus; gelbe Kry-stallmasse (aus absol. A.), ll. in W. u. A. Ag-Salz, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ag, gelblicher Nd. — 7-Nitro-2,3-dimethyl-4-chinazolon (II, R = CH<sub>3</sub>) wurde in schlechterer Ausbeute als bei der von BOGERT und STEINER (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1330; C. 1905. II. 1802) angewandten Methode aus dem Methylammoniumsalz der 4-Nitroacet-anthranilsäure durch Erhitzen auf 190–200° erhalten. Bleibt beim Schmelzen mit Ammoniumacetat oder beim Erhitzen mit Ammoniumformat auf 230° unverändert. Konnte fast farblos erhalten werden. F. 152–153° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-3-n-propyl-4-chinazolon, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (II, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 140° (korr.), wl. in W. l, in A. — 7-Nitro-2-methyl-3-phenyl-4-chinazolon, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), fast farblose raufenförmige Kristalle (aus A.), F. 209° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-3-benzyl-4-chinazolon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (II, R = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), gelbliche Würfel (aus A.), F. 131–132° (korr.). Hydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, hellgelbe Kristalle, F. 229–230° (korr.), gibt beim Kochen mit A. HCl ab. — 7-Nitro-2-methyl-3-p-anisyl-4-chinazolon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (II, R = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O), glänzende, schwach gelbliche Säulen (aus A.), F. 228° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-3-β-naphthyl-4-chinazolon, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (II, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), Nadeln (aus A.), F. 218–219° (korr.). — 7-Amino-2-methyl-4-chinazolon, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>, erhält man durch Reduktion der 7-Nitroverb. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl. Das sich ausscheidende Doppelchlorid von Sn u. Aminochinazolon kocht man mit verd. Sodalg. und filtriert heiß. Lange, seidenglänzende Nadeln, F. 311° (korr.), l. in h. W., A., kaust. Alkalien, aber nicht in k. Alkalicarbonatlgg. Die aus W. oder A. sich bildenden Krystalle enthalten ca. 1/2 Mol. des Lösungsmittels. — 7-Nitro-2-methyl-3-amino-4-chinazolon, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (II, R = NH<sub>2</sub>), entsteht, wenn man 4-Nitroacetanthranil mit überschüssiger 50%ig. Hydrazinhydratlg. versetzt u. etwas erwärmt. Blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 223° (korr.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das Aminochinazolon wurde eine bei 230° (unkorr.) schm. Verb. (farblose, federige Nadeln, aus A., unl. in Ä., l. in h. W., ll. in A.), erhalten, die bei der Analyse weder auf das Phenylhydrazinochinazolon, noch auf Phenylhydrazino-phenylhydrazon, noch auf das durch Wasseraustritt aus dem letzteren eventuell entstehende Osotetrazol stimmende Zahlen gab. Die Verb. konnte noch nicht identifiziert werden. Löst man das Aminochinazolon in Essigsäureanhydrid u. konz., bis sich Kristalle bilden, so erhält man 7-Nitro-2-methyl-3-acetamino-4-chinazolon, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II, R = NHCOCH<sub>3</sub>), gedrungene Prismen (aus Bzl.), F. 233° (korr.), l. in A., unl. in CCl<sub>4</sub>, wl. in k. Bzl. Das Acetaminochinazolon gibt ein normales Phenylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, glasige Prismen (aus A.), F. 315°. Aus dem Amino-oder dem Acetaminochinazolon entsteht 7-Nitro-2-methyl-3-diacetamino-4-chinazolon, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> [II, R = N(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid. Da das Diacetylderivat sich leichter in Bzl. löst, als das Monoderivat, können beide durch Krystallisation aus Bzl. getrennt werden. Aus den Bzl.-Mutterlaugen fällt das Diacetylderivat bei vorsichtigem Zusatz von Lg. Blaßgelbe, glasige Platten, F. 132° (korr.), l. in A., Bzl., Essigsäureanhydrid. Beim Kochen mit Phenylhydr-azin oder mit Anilin in alkoh. Lösung wird das Diacetylderivat in das Mono-



acetylderivat umgewandelt, doch findet keine weitere Einwirkung statt. — 7,7'-Dinitro-2,2'-dimethyl-4,4'-diketotetrahydro-3,3'-dichinazolyl,  $C_{18}H_{13}O_8N_6$  (V.), erhält



man, wenn man 6,4 g 4-Nitroacethantranil mit 1 g 50%ig. Hydrazinhydratlösung kurze Zeit auf dem Sandbade erwärmt, Aminochinazolone aus dem erkalteten Produkt mit verdünnter Essigsäure extrahiert und den Rückstand aus einem Gemisch von Äthyl- und Isoamylacetat krystallisiert. Kleine, gelbe Krystallkörner, F. 337,5° (korr.), löslich in Essigester, unlöslich in W., A. und den meisten organischen Lösungsmitteln. In Essigsäureanhydrid löst es sich und beim Abkühlen scheiden sich weiße Krystalle (F. 227°, unkor.), aus, die wahrscheinlich dem von BOGERT u. SEIL (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 982; C. 1906. II. 687) beschriebenen Additionsprod. des entsprechenden 5,5'-Dinitrodichinazolyls ähnlich sind. — Werden äquimol. Mengen 4-Nitroacethantranil u. Guanidin in wss. Lsg. erhitzt, so entsteht das Guanidinsalz der 4-Nitroacethantranilsäure, linsenförmige Krystalle, F. 247° (korr.). In einem Falle wurde bei Anwendung von 2 Mol. des Anthranils eine kleine Menge einer gelben Substanz erhalten, die scharf bei 253° schmolz, dann wieder erstarrte u. unterhalb 300° nicht wieder schmolz. — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-essigsäureäthylester,  $C_{18}H_{13}O_8N_3$  (II., R =  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ). B. 3,5 g Glycinesterhydrochlorid löst man in möglichst wenig W., entfernt HCl durch Zusatz von feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus 4,66 g  $\text{AgNO}_3$ , fügt 5 g 4-Nitroacethantranil hinzu, erhitzt schnell zum Sd. u. extrahiert nach dem Erkalten mit Ä. Asbestartige Schichten farbloser Krystalle (aus Ä.), F. 139–140° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-acetamid,  $C_{11}H_{10}O_4N_4$  (II., R =  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), entsteht aus dem Ester beim Kochen mit überschüssigem konz.  $\text{NH}_3$ . Feine, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 275° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-acetonitril,  $C_{11}H_9O_3N_4$  (II., R =  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). B. 4,17 g KOH löst man in wenig W., kühlt mit Eis, und setzt langsam und unter Rühren 5,78 g Aminoacetonitrilsulfat hinzu, dann rührt man schnell 5 g 4-Nitroacethantranil ein, erhitzt schnell zum Sd. und kocht 5 Min. lang. Nach dem Abkühlen fällt man mit k. W. aus u. krystallisiert den Nd. wiederholt aus Aceton + Tierkohle. Farblose, glänzende Säulen, F. 207–208° (korr.), unl. in W., Lg., l. in A., Aceton, verd. Essigsäure. Entsteht auch aus dem Acetamid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

4-Nitro-2-acetaminohippuronitril,  $C_{11}H_{10}O_4N_4$  =  $O_2N^+\text{CH}_2\text{CONH}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ , ist das Zwischenprod. für das eben beschriebene Chinazolone u. findet sich in den Acetonmutterlaugen. Farblose Prismen, F. 194° (korr.), unter Aufbrausen. Geht beim Erwärmen mit sehr verd. KOH leicht in das Chinazolone über. — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-o-benzoesäuremethylester,  $C_{17}H_{13}O_5N_3$  (II., R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). B. 4-Nitroacethantranil erhitzt man kurze Zeit mit Anthranilsäuremethylester, extrahiert nach dem Erkalten mit A., erhitzt die alkoh. Lsg. mit Tierkohle, behandelt die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse mit k. verd. KOH u. krystallisiert den Rückstand aus A. Kanariengelbe Krystallkörner, F. 175° (korr.), ll. in A., unl. in W. — 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-o-benzamid,  $C_{16}H_{13}O_4N_4$  (II., R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ ). B. Anthranilsäurenitril bedeckt man gerade mit W., erhitzt zum Sd. und fügt 4-Nitroacethantranil hinzu. Der erkalteten M. wird Nitroacethantranilsäure durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. entzogen und der Rückstand nach der Extraktion leicht l. Verunreinigungen mit Essigester aus Nitrobl. krystallisiert. Strohgelbe Nadeln, F. 320–321°, l. in Nitrobl., Essigsäureanhydrid, wl. in A. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-o-benzonitril,  $C_{16}H_{10}O_3N_4$  (II., R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), über, das auch durch Einw. von Anthranilsäurenitril auf 4-Nitroacethantranil in sd. Nitrobl. erhalten werden kann. Schlanke,

gelbe Nadeln (aus A.), F. 234° (korr.). Bei langem Kochen mit A. wird es wieder vollständig in das Benzamid zurückverwandelt. — 7-Nitro-2-Methyl-4-chinazolonyl-3-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäureäthylester],  $C_{21}H_{22}O_7N_4$  (II, R =

$N \begin{cases} C(CH_3)=CCO_2C_2H_5 \\ C(CH_3)=CCO_2C_2H_5 \end{cases}$ ). B. 3 g 7-Nitro-2-methyl-3-aminochinazolone u. 4 g Diacetbernsteinsäureäthylester kocht man 3 Stdn. lang in 40 ccm Eg., konz. die Lsg., entfernt die kleine Menge des sich beim Erkalten ausscheidenden Nd. und fällt das Filtrat mit A. Kleine, farblose Säulen (aus A.), F. 171° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 807—16. Mai. [25/2.] New-York. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ.) ALEXANDER.

G. Möllhausen, *Über das Eindringen von Albumin in Gelatinegallerten*. Trockenes, auf erstarrter Gelatinegallerte aufgeschichtetes Eier- oder Blutalbumin entzieht der Gelatine nach mehrtägigem Stehen unter B. von Spalten in der Gallerte unerwartet große Mengen W.; der Spaltbildung geht ein Eindiffundieren von Bestandteilen des Albumins vorher. Temperaturerhöhung befördert den Vorgang. Zusatz von Phenol, Salzen, Albumin zur Gelatine, von Phenol zum Eiweiß hindert die Spaltbildung nicht. — Gerbmittel, auch A., auf Gelatine geschichtet, bilden keine Spalten. Pepsin wirkt stärker spaltbildend als die bisher untersuchten Albuminate. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 325. Mai.) GROSCHUFF.

W. F. Cooper, B. A. Cantab u. W. H. Nuttall, *Einige Bemerkungen über die Eigenschaften des Agar-Agar*. Nach einer Zusammenstellung des bisher über Agar Bekannten beschreiben Vff. zuerst die Herst. einer ganz klaren, durchsichtigen 2%ig. Geloselsg. wie folgt: der zerschnittene Agar wird einige Stunden in fließendem Wasser durchweicht, hierbei lösen sich, wie nachgewiesen wurde, bis zu 18% einer festen Substanz, dann wird unter Rühren mit W.  $\frac{1}{4}$  Stde. lang gekocht. Die hierbei erhaltene Lsg. wird durch Musseline geseiht und mittels eines BUCHNERschen Trichters unter Anwendung der Saugpumpe so heiß als möglich filtriert. Des weiteren geben die Vff. folgendes an: Lufttrockner Agar enthält ca. 21% Feuchtigkeit (bei 100° bestimmt), der Aschegehalt der Versuchsproben war 0,487%. Die D. einer Agarlsg. von 50° ist geringer, als die von W. von 50°. Die Viscosität von Agarlsgg. ist größer (ca. 8 mal), als die von Gelatinelsgg. mit gleichem %-Gehalt an fester Substanz. A. erzeugt, in genügender Menge einer Geloselsg. zugesetzt, einen Nd. mit einem höheren Aschegehalt, als der zur Lösung verwendete Agar besitzt, das alkoh. Filtrat enthält noch eine gummiartige M. Mit konz. HCl und  $H_2SO_4$  löst sich Agar vollständig zu einer braunen Fl., in Eg. löst er sich nicht, wohl aber in wss. Essigsäure. Wird Agar mit 10%g. Essigsäure durchweicht, mit W. gewaschen und dann gel., so ist die Viscosität dieser Lsg. wesentlich verringert. Durch Einw. von Alkali verlieren seine Lsgg. die Eigenschaft zu erstarren, sie werden dadurch klebriger. Mit Borax versetzte Agarlsg. werden langsamer fest als reine, sie sind noch klebriger, als mit Alkali behandelte. J in alkoh. Lsg. oder in KJ gel., färben eine h. Geloselsg. gelb, beim Erkalten unter ca. 27—29° wird sie purpurrot, fügt man außerdem noch  $H_2O$ , zu, so nimmt die k. Lsg. eine blaue Färbung an. Agar nimmt bei 15° 1,65% J auf, ebenso kleine Mengen von Br, Gelatine 6,21%.  $AgNO_3$  erzeugt keinen Nd. in Geloselsg., doch schwärzen sich h. Lsgg. schon bei 50° damit. Silbernitratammonium wird erst beim Kochen mit der Lsg. reduziert, einige Zeitlang vorher gekochte Lsgg. von Agar reduzieren schneller als frische. FEHLINGsche Lsg. wird nur durch vorher mit S. ( $H_2SO_4$ ) gekochter Geloselsg. reduziert. Das Destillat einer mit  $H_2SO_4$  gekochten Agarlsg. gibt mit Anilinacetat nur eine ganz schwache Färbung, es enthält also kein Fufurol, und

Pentosegruppen existieren als solche nicht im Agar, vielleicht ist Agar ein Glucosid und von ähnlicher Konstitution wie die Fucose. Natriummetaphosphat bildet einen Nd. mit kochender Agarlsg. zum Unterschiede von Gelatinelsg. Tannin erzeugt in konz. Geloselgg. Ndd., die sich bei Erwärmen wieder lösen, dagegen entstehen schon in sehr verd. Gelatinelsgg. durch Tannin Ndd., die sich beim Kochen in Ggw. eines Überschusses des letzteren nicht lösen. Chromsäure gibt im Gegensatz zu Gelatine mit Agar weder einen Nd., noch wird er durch diese S. unl. in W. Auch  $K_2Cr_2O_7$ , Alaun u. Formalin machen Agar nicht unl. Eine Mischung von Agar u. Gelatine können durch Hinzufügen von Formalin getrennt werden, man verdampft zur Trockne u. zieht den Rückstand mit h. W. aus, Agar ist l., Gelatine unl.  $AuCl_3$  schlägt weder Agar, noch Gelatine nieder, Platinchlorid Gelatine, aber nicht Agar. Ferner geben  $CuSO_4$ , normales Bleiacetat,  $NiSO_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ , Kaliumplatinchlorid, Cl und Br-W. keinen Ndd. mit Geloselsg., wohl aber basisches Bleiacetat,  $Hg(NO_3)_2$ , Phosphorwolframsäure. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 688—90. 23/5.)  
HEIDUSCHKA.

### Physiologische Chemie.

**N. Kromer**, *Über das Vorkommen von Saccharose in Rhizoma Valerianae*. Von OSWALD ACKERMANN wurde beobachtet, daß alkoh.-äth. Auszüge von Rhizoma Valerianae beim Stehen einen krystallinischen, süß schmeckenden Bodensatz liefern. Derselbe wurde vom Vf., nachdem er durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt worden war, näher untersucht. In 96%ig. A. waren die Krystalle swl. Auf Pt-Blech erhitzt, gaben sie Caramelgeruch u. verbrannten ohne Rückstand. Eine wss. Lsg. gab, mit alkoh.  $\alpha$ -Naphtholsg. versetzt u. mit konz.  $H_2SO_4$  unterschichtet, Rotviolett-färbung u. mit Resorcin u. HCl Rotfärbung. FEHLINGSche u. SOLDANISCHE Lsgg. wurden nicht reduziert. Durch Hefe wurde die Substanz vergoren, durch HCl die wssg. Lsg. invertiert. Ferner wurde noch die Substanz der Elementaranalyse unterworfen, ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht untersucht, das Reduktionsvermögen der invertierten Substanz gegen alkal. Cu-Lsg. ermittelt und die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. der Substanz bestimmt. Diesen analytischen Daten zufolge ist dieses Ausscheidungsprod. als Saccharose anzusprechen. Der Gehalt der Saccharose in den einzelnen Handelsmustern ist großen Schwankungen unterworfen. So z. B. enthielt eine Thüringer Wurzel 1,42‰, ein anderes Muster 0,73‰, russischer Baldrian 0,3‰ Saccharose, außerdem enthielten alle Proben noch *Glucose* (durch das Osazon charakterisiert). (Pharm. Zentralhalle 49. 397—99. 2/15. [Mai.] St. Petersburg.)  
HEIDUSCHKA.

**E. Heinricher**, *Die Samenkeimung und das Licht*. Vf. berichtet einige Angaben KINZELS (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 105—115; C. 1908. I. 1714) über die Keimung der Samen von *Veronica peregrina* u. *Drosera capensis* besonders im Dunkeln, für welche er bei Aussaat auf Flußsand ein ziemlich hohes Keimprozent feststellen konnte. Als vorläufige Mitteilung erwähnt Vf. auch das Verhalten der Samen von *Phacelia tanacetifolia* Benth. gegenüber den blauen Strahlen, da die Keimung der Samen im Gegensatz zu früheren Beobachtungen im blauen Lichte eine auffallend geförderte ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 298—301. 27/5. [30/3.] Innsbruck. Botan. Inst. d. Univ.)  
BRAHM.

**A. J. Nabokich**, *Über die Ausscheidung von Kohlensäure aus toten Pflanzenteilen*. Beim Studium des Verhältnisses der B. von  $CO_2$  und  $C_2H_5OH$  bei der intramolekularen Atmung verschiedener Pflanzenorganismen konnte Vf. in den meisten

Fällen einen Überschuß von  $\text{CO}_2$  feststellen. Dies gelang bei einer alten Kultur von *Penicillium glaucum*, der im Vakuum sämtliche ungebundene  $\text{CO}_2$  durch Auspumpen entzogen war durch Einw. irgend einer Säurelsg. Als Quelle dieser  $\text{CO}_2$  konnte kohlen-saures Ammonium nachgewiesen werden. Dieselbe Beobachtung konnte bei der intramolekularen Atmung der Samen von *Lupinus mutabilis* gemacht werden, wahrscheinlich bedingt durch Abspaltung aus Eiweißzersetzung-prodd. In abgetöteten Samen oder Keimlingen von *Helianthus*, *Lupinus luteus*, *Vicia faba*, *Agaricus* konnte beobachtet werden, daß der leblose Pflanzenstoff im Vakuum längere Zeit  $\text{CO}_2$  ausscheidet. Die Art der Abtötungsmethode ist ohne Einfluß. Die größte  $\text{CO}_2$ -Menge wird gleich nach der Abtötung ausgeschieden. Durch Temperaturerhöhung kann die nach und nach erlöschende  $\text{CO}_2$ -Abscheidung wieder angeregt werden. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß stickstoffhaltige Eiweißzersetzung-prodd. bei diesem Vorgang eine große Rolle spielen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a. 324—32. 27/5. [März.] Odessa. Agrikulturchem. Lab. der Neurussischen Univ.)

BRAHM.

**Kurt Meyer**, *Über den Einfluß einiger Eiweißkörper und anderer Kolloide auf die Hämolyse*. In Verfolg der Unterss. von VON LIEBERMANN (Biochem. Ztschr. 4. 25; Arch. f. Hyg. 62. 277; C. 1907. I. 1750), NAGUCHI (Biochem. Ztschr. 6. 327; C. 1907. II. 1639), sowie von BAYER (Biochem. Ztschr. 5. 368; C. 1907. II. 1178) suchte Vf. die Ursachen der Hemmung durch die Eiweißkörper zu ermitteln. Seinen Verss. legte er die Hämolyse durch Natriumtaurocholat, Natriumoleat und Saponin zugrunde. Serumalbumin und Serumglobulin hemmen die Seifen- u. Gallensäurehämolyse, nicht die Saponinhämolyse. Cholesterin hemmt die Saponin-, nicht die Seifen- und Gallensäurehämolyse. Die Hemmungswrkg. des Serumalbumins und -globulins ist nicht durch ihre kolloidale Natur bedingt. Dextrin, Gummi und Gelatine wirken nicht hemmend. Die Hemmungswrkg. ist keine Gruppeneigentümlichkeit der Eiweißkörper. Eieralbumin, Casein, Edestin und Gelatine zeigen sie nicht. — Die Hemmung der Hämolyse durch Serumalbumin und -globulin beruht nicht auf einer Verminderung des Lipoidlösungsvermögens der Seife und Gallensäure. — Die Kolloide Dextrin, Gummi und Gelatine wirken in höherer Konzentration agglutinierend u. machen die Blutkörperchen hierbei hämolytischen Wrkgg. leichter zugänglich. (Arch. f. Hyg. 65. 292—304. Straßburg i. E. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.)

PROSKAUER.

**A. J. J. Vandevelde**, *Untersuchungen über die chemischen Hämolytine*. (Vierte Mitteilung: Die Säuren.) Nach der früher beschriebenen Methode (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 288; 21. 293. 373; C. 1906. II. 74; 1907. II. 1178; 1908. I. 2047) hat Vf. die Wirkung vieler SS in Abwesenheit von A. auf die roten Blutkörperchen untersucht, deren toxische Konzentrationen ermittelt. Es zeigt sich, daß die H<sup>+</sup>-Konzentration wesentlich maßgebend ist. Weiter vergleicht Vf. die für die Hämolyse festgestellten Werte an SS. mit ihrer bakterientötenden Kraft (*Typhusbazillen* und *B. coli*), ohne durchgehenden Parallelismus zu finden. Die Zahlenangaben lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 147—54. April. [28/3.])

LÖB.

**Mestrezat**, *Ursprung des Verzuckerungsvermögens des menschlichen Speichels*. Vf. erbringt den experimentellen Nachweis, daß der reine Speichel der Ohrspeichel- und unteren Kinnladendrüse auf Stärkekleister verzuckernd wirkt, und daß dieser reine Speichel bei seinem Austritt aus den genannten Drüsen frei von Mikroben ist. Der Speichel der Ohrspeicheldrüse ist unter sonst gleichen Bedingungen wirksamer, als derjenige der unteren Kinnladendrüse. Ein Gemisch aus gleichen Teilen

dieser beiden Speichel zeigt kein besonderes Verzuckerungsvermögen, sondern bildet nur so viel Zucker, als dem Verzuckerungsvermögen der beiden Speichel entspricht. Das Verzuckerungsvermögen des gemischten Speichels der Mundhöhle kommt etwa demjenigen eines Gemisches der beiden reinen Speichelarten gleich. Die reinen Speichel der Ohrspeichel- und unteren Kinnladendrüse scheiden auf Zusatz von A. Ptyalin ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 711—13. 5/6.) DÜSTERBEHN.

J. Dewitz, *Die wasserstoffsperoxydzersetzende Fähigkeit der männlichen und weiblichen Schmetterlingspuppen*. Vf. geht von der Ansicht aus, daß dem weiblichen Organismus eine größere reduzierende Kraft innewohnt als dem männlichen. Diese Ansicht wird geprüft an dem Verhalten des Extraktes von Schmetterlingspuppen verschiedenen Geschlechtes gegenüber neutralen u. sauren Wasserstoffperoxydlsgg. Es wird angenommen, daß die Schnelligkeit, mit der das  $H_2O_2$  zersetzt wird, der Größe der zersetzenden Kraft, resp. der Enzymmenge proportional ist. Für das Weibchen wurde bei *Leturnia pyri* und bei *Sphinx euphorbiae* eine größere Zers. des  $H_2O_2$  konstatiert, was für die Anschauung des Vfs. spricht. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 145—50. 30/5. [20/5].) GUGGENHEIM.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. Einige Eigenschaften des Zeins*. I. Mitteilung. Vf. hat unter Anwendung der Methoden von RITTHAUSEN, CHITTENDEN u. OSBORNE, sowie von SZUMOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 198; C. 1902. II. 1144) das Zein aus gesundem Mais als ein feines, weißliches, geruchloses Pulver, unl. in W., isoliert. Es zeigte alle bekannten Rkk. der Proteine, die Biuretrk. jedoch erst nach einiger Zeit, bezw. beim Erhitzen, indem eine hydrolytische Spaltung des Zeins in einfachere Proteosen, z. B. durch KOH, vorangehen muß. Verdauungsverss. in vitro, sowie Tierernährungsverss. ergaben, daß Zein in irgend wie erheblichen Mengen eine giftige Wrkg. auf den Tierorganismus ausübt. Ausschließliche Maisernährung, längere Zeit fortgesetzt, kann ebenfalls für den Tierorganismus, besonders infolge der Ggw. des Zeins, schädlich sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 609—17. 3/5. Rom. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Fleig, *Vergleich der Wirkung von einfachem Salzwasser und von künstlichen, alle Mineralbestandteile enthaltenden Sera auf das Blut und den Kreislauf*. Vf. erörtert auf Grund einiger Tierverss. die Vorzüge der künstlichen Sera gegenüber der physiologischen NaCl-Lsg. Estere wirken auf die Erneuerung und die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen besser ein und erhöhen den Blutdruck stärker und dauernder als letztere. Ebenso wird auch die Herztätigkeit günstiger durch jene beeinflußt, wobei der Ggw. des Ca in den künstlichen Sera eine wichtige Rolle zuzufallen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1108—11. [25/5.\*].) LÖB.

H. Dominici u. Faure-Beaulien, *Über Ablagerung und Aufenthalt des Radiumsulfats in lebenden Geweben*. Das dem tierischen oder menschlichen Organismus injizierte Radiumsulfat bleibt etwa 67 Tage in den Geweben. Die hauptsächlichen Ablagerungszonen sind: 1. nach intravenöser Injektion das Blutcapillarnetz der Lunge u. der Niere; 2. nach Injektion in die Tracheabronchien die lymphatischen Zwischenräume des Lungengewebes; 3. nach subcutaner Injektion in das Zellengewebe oder das gestreifte Muskelgewebe die lymphatischen Zwischenräume dieser Gewebe; 4. nach Injektion in die Milz das Milzgewebe. Die Schwierigkeit der Ausscheidung liegt nicht an der Unlöslichkeit des Salzes, sondern in dem Umstand, daß es in den Blutcapillaren u. den lymphatischen Zwischenräumen verschiedener

Organe eingeschlossen ist in den Makrophagen METCHNIKOFFS und in den festen Elementen des Bindegewebes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1051—54. [18/5.\*])

LÖB.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**H. Dunschmann**, *Über den Nährwert einiger Peptone für verschiedene Mikrobenarten.* Vf. bestimmt die Stoffaufnahme durch Typhusbazillen, bacterium coli u. a. aus Nährböden, die bestimmte Mengen Pepton (verschiedene Arten) oder Lactose oder Fleischextrakt enthalten. Besonders pflanzliches Pepton besitzt hohen Nährwert, so daß es für Nährböden bei der Bereitung von Toxinen geeignet sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 999—1001. [11/5.\*])

LÖB.

**A. Trillat und Sauton**, *Entstehen und Verschwinden von Acetaldehyd unter dem Einfluß der alkoholischen Hefen.* Die verschiedenen Bier- und Weinhefen, u. a. auch die gewöhnlichen Preßhefen der Bäcker, bilden, wenn sie mit wss., 2,5 bis 10%ig. A. unter reichlichem Luftzutritt zusammengebracht werden, rasch eine beträchtliche Menge Acetaldehyd. Die Aldehydbildung ist unter diesen Bedingungen eine weit intensivere, als in Ggw. von Kontaksubstanz, wie Holzkohle, Platinschwamm etc., Sauerstoffüberträgern, wie FeCl<sub>3</sub>, und geringen Säuremengen. Die aldehydbildende Wrkg. der Hefen nimmt bei längerer Einw. der letzteren zu. Andererseits verschwindet aber auch der Acetaldehyd unter dem Einfluß der gleichen Hefe wieder und zwar ebenfalls in zunehmendem Maße. — Bei den anderen Alkoholen traten die eben erwähnten Hefewirkungen nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 996—99. [11/5\*].)

DÜSTERBEHN.

**Hilgermann**, *Lebensfähigkeit pathogener Keime in Kehricht und Müll.* In Stubenkehricht blieben unter den verschiedensten Bedingungen, namentlich der Temperatur, Typhusbazillen über 40 Tage, Paratyphus B., Pseudodysenterie- und Milzbrandbazillen über 80 Tage lang lebensfähig. Grenzwerte der Haltbarkeit der einzelnen Bakterienarten waren nicht geprüft worden. Dysenteriebazillen, an Gewebstückchen angetrocknet und Temperaturänderungen ausgesetzt, starben nach 19-tägigem Aufenthalt im Kehricht ab. Choleravibrionen waren nach Überimpfung in Kehricht, resp. bei Antrocknung an Gewebstückchen bereits nach 24 Stunden abgestorben. In dem aus Kohlenasche bestehenden Müll hielten sich Typhus-, Paratyphus B., Dysenterie- und Pseudodysenteriebazillen ganz besonders lange lebensfähig. Im Müll von Küchenabfällen blieben Typhus- und Dysenteriebazillen bis zu 3, resp. 4 Tagen, Paratyphus- und Flexnerbazillen bis zu 24, resp. 30 Tagen lebensfähig; mit diesem Zeitpunkte ist der Müll moderig zerfallen. Staub in der Umgebung von den mit Typhus infizierten Stoffstücken erwies sich als infektiös. (Arch. f. Hyg. 65. 220—34. Koblenz. Hyg. Inst. der Univ. Berlin u. K. Medizinalunters.-Amt Koblenz.)

PROSKAUER.

**Renato Perotti**, *Über die Dicyandiamidbakterien.* Vf. hat festgestellt, daß wss. Lsgg. von Dicyandiamid (bis zu 2—2,5‰) keine schädliche Wrkg. auf die höheren Pflanzen ausüben, und daß ein Gehalt von 3—4‰ oder mehr an Diamid außer einer osmotischen auch eine giftige Einw. auf dieselben Pflanzen hat. Die verschiedenen Pflanzen besitzen eine spezifische Widerstandsfähigkeit dieser schädlichen Wrkg. gegenüber. Letztere macht sich in geringerem Grade, selbst in konzentrierteren Lsgg., auf die niederen pflanzlichen Organismen bemerkbar; man erhält selbst in konz. Dicyandiamidlsgg. eine beträchtliche Bakterienvermehrung. Das Calciumcyanamid verursacht selbst in ganz verdünnten Lsgg. viel stärkere physio-

logische Störungen als das Dicyandiamid in starker Konzentration. Im Verhältnis von 3 Doppelzentnern auf 1 ha u. auch gleichzeitig mit der Aussäung angewandt, gestattet das Dicyandiamid, aus den Kulturen einen landwirtschaftlichen Gewinn zu ziehen.

Vf. zeigte ferner, daß in Nährlsgg., die eine angemessene Menge von Traubenzucker und als einzige N-Substanz das Dicyandiamid enthalten in Mengen, die 1—2 $\frac{0}{100}$  nicht übersteigen, eine üppige und charakteristische Entw. von Mikroorganismen der verschiedensten Formen und von Pilzen auftrat; manche dieser Mikroben sind bisher noch nicht beschrieben, weshalb Vf. die Kulturen u. morphologischen Eigenschaften derselben anführt. Nicht allen diesen Mikroben, unter denen sich viele gewöhnliche Bodenbakterien befinden, gelang es, eine gleiche Bedeutung in der spontanen Mikroflora der dicyandiamidhaltigen Lsgg. zu erlangen, sondern nur einige von ihnen finden die besten Entwicklungsbedingungen in denselben. Die Bakterien, welche das Dicyandiamid sich besser zu nutze machen, zeigen ein verschiedenes morphologisches und kulturelles Verhalten; sie haben die Fähigkeit, sich elektiv — aber nicht ausschließlich —, in den dicyandiamidhaltigen Nährböden zu vermehren; einige können sogar sehr verschiedene N-Quellen und besonders den N der Amide verwerten. Die Wrkg. dieser Bakterien führt nur zu einer leichten Verminderung des  $\frac{0}{100}$ -Gehalts des Dicyandiamids in den Kulturflüssigkeiten, ohne daß B. von  $\text{NH}_3$  stattfindet.

Das Dicyandiamid ist entgegen der Behauptung von ULPIONI unfähig, einer fermentativen Zers. zu unterliegen. Es verhält sich wie eine sehr gute N-Quelle, die in größerem oder geringerem Grade auch von vielen bekannten Mikroorganismen verwertet werden kann, besonders wenn sie an einen „mageren“ Nährboden gewöhnt sind. Die Kulturen von höheren Pflanzen in sterilen oder in mit Dicyandiamidbakterien geimpften Medien haben fast gleichwertige Resultate ergeben, welche nicht dazu berechtigen, der Mitwrkg. der Mikroben bei der N-Ernährung der Bakterien der mit Dicyandiamid gedüngten Ackerpflanzen eine direkte Bedeutung beizulegen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 200—31. 17/6. Rom. K. Landw.-bakteriol. Lab.)

PROSKAUEB.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Langermann, *Autan in der Desinfektionspraxis*. Vf. hat bei Desinfektionen in der Praxis die Wirkungsweise des Autans geprüft u. mit der in Gießen üblichen Formaldehyddesinfektion mittels des LINGNERSchen Apparates, sowohl in abgedichteten, als auch nicht abgedichteten Räumen verglichen. Beide Methoden erwiesen von neuem, daß die Einw. des Formaldehyds nicht über eine gewisse Oberflächenwrkg. hinausging, dann war die Wirkungsweise eine verschiedene, je nachdem es sich um Zimmer mit wenig Möbeln oder mit viel Möbeln, Betten u. Kleidern handelte, da im letzten Falle größere Gesamtoberflächen zu desinfizieren waren. Bei sorgfältiger Abdichtung waren die Resultate besser, als bei teilweiser oder dort, wo jene nicht möglich war. Bei mangelnder Abdichtung zeitigte der LINGNERSche App. bessere Erfolge, wie das Autan. Der Desinfektionswert schien bei beiden Verf. nicht mit der Zunahme der Temperatur im Versuchsraum zu wachsen, obwohl gerade Autan bei Temperaturen von 12—15° speziell auf infizierte Fädenobjekte, soweit solche offen lagen, besser einwirkte. Ebenso wenig ließ sich bei beiden Versuchsarten ein Unterschied konstatieren, ob die Testobjekte auf dem Fußboden oder in Tischhöhe lagen. Von den Testobjekten waren die Diphtheriebazillen am wenigsten, die Staphylokokken am meisten resistent; eine Mittelstufe nahm Typhus ein.

Zur Desinfektion eines mittelgroßen Schrankes sind 200—300 g Autan bei 4—5 Stunden Einw. erforderlich; bei der Zimmerdesinfektion mit Autan reichen  $3\frac{1}{2}$  Stunden nicht aus, wenn man die vorgeschriebene Menge nicht erhöht. Am sichersten erscheint die 5 stündige Einw. Im übrigen stimmten die Angaben über die Wrkg. des Autans mit denjenigen überein, die schon PROSKAUER u. SCHNEIDER (Klin. Jahrb. 18. 19) gemacht haben. (Hygien. Rdsch. 13. 633—46. 1/6. Gießen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. R. Gelston Atkins, *Der Gefrierpunkt der Milch*. Der mittlere Gefrierpunkt der Kuhmilch liegt bei  $-0,55^{\circ}$ ; die Abweichungen hiervon übersteigen nur selten  $0,03^{\circ}$  nach oben und unten. Die Best. des Gefrierpunktes und der D. der Milch genügt, um eine Verfälschung durch Wässerung oder Entrahmung erkennen zu können; im ersteren Fall steigt der Gefrierpunkt näher an  $0^{\circ}$ , im letzteren bleibt er unverändert. Zur Best. dient der gewöhnliche RAOULTsche App. mit einem BECKMANNschen Thermometer. (Chem. News 97. 241—42. 22/5. Dublin. Trinity College. Chem. Lab.) RÜHLE.

C. Gerber, *Einwirkung der Säuren auf die Koagulierung der Milch durch die pflanzlichen Labfermente*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 577. 689; C. 1907. II. 1637. 2064). Bei denjenigen pflanzlichen Labfermenten, welche bei allen Temperaturen rohe Milch schwieriger koagulieren, als gekochte — was in der Mehrzahl der Fälle zutrifft — wirken sämtliche SS. in geringen und mäßig großen Mengen verzögernd, in großen Mengen dagegen beschleunigend. — Bei denjenigen pflanzlichen Labfermenten, mit welchen die Koagulierung der Milch nur bei höherer Temperatur in rohem Zustande schwieriger, als in gekochtem ist, verzögern nur diejenigen organischen SS. die Koagulierung von Anfang an, welche, wie z. B. die Zitronensäure, mehr als 2 Säuregruppen enthalten. Die organischen SS. mit zwei Säuregruppen rufen in geringen Mengen eine Beschleunigung hervor, welche die darauf folgende Verzögerungsphase entsprechend abkürzt. Die organischen SS. mit nur einer Säuregruppe, sowie sämtliche Mineralsäuren wirken in jeder Dosis als Beschleuniger. — Bei den wenigen pflanzlichen Labfermenten, welche rohe Milch leichter koagulieren, als gekochte, wirken sämtliche Mineralsäuren und diejenigen organischen SS, welche weniger als 3 Säuregruppen enthalten, stets beschleunigend. Die dreibasischen organischen SS. sind in geringer Dosis Beschleuniger, in mäßig großer Dosis Verzögerer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1111—14. [25/5\*]) DÜSTERBEHN.

A. J. Larsen, *Fortpflanzung und Anwendung der Muttersäure*. Vf. teilt seine Erfahrungen über Gewinnung u. Erhaltung einer guten Muttersäure u. über deren Anwendung bei der Rahmsäuerung mit. (Maelkeritidende 20. 791; Milch-Ztg. 37. 241—42. 23/5. Egedal. Übers. von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Loock, *Renovierte Butter*. Verdorbene Anteile sibirischer u. dänischer Butter, sogen. „Staff“, bilden als „Kratzbutter“ einen wesentlichen Handelsartikel für die Herst. renovierter Butter. Das Raffinationsverf. besteht in der Entfernung der Käsestoffe, des Salzes und W. durch Schmelzen, in der Entsäuerung mittels Soda und der Behandlung des Fettes mit Wasserdampf. Das so behandelte Fett kommt als Schmelzbutter oder nach dem Kirnen mit Milch als „Naturbutter“, „Tafelbutter“ usw. in den Handel. Die angegebene Renovierung von Butter ist als unzulässig anzusehen allein schon aus dem Grunde, daß ein mit Zersetzungsprodd. eiweißhaltiger Stoffe durchsetztes Fett, dessen völlige Reinigung hiervon nicht festzustellen ist, nicht als Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines mensch-



lichen Nahrungsmittels anzusehen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 195—98. 30/5. [22/5.] Düsseldorf.) RÜHLE.

G. B. Hylkema, *Goudakäse*. Angaben über die Art der Herst. und die Betriebsverhältnisse, in einer Tabelle geordnet. Nach Unters. des Käses schwankt der Gehalt an Trockensubstanz zwischen 53,6 und 56,6%, und der Fettgehalt der Trockensubstanz zwischen 45,5 und 50,4%. (Nederlandsch Weekblad voor Zuivelbereiding en Veeveelt 13. Nr. 21; Milch Ztg. 37. 243—44. 23/5. Übers. von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Kaffeinfreier Kaffee*. An Hand einer Schrift von WIMMER („Über Kaffein, Kaffee u. kaffeinfreien Kaffee“; vgl. auch Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 436; C. 1908. I. 282) wird die Herst. kaffeinfreien Kaffees kurz geschildert. Der Kaffeingehalt verschiedener Kaffeesorten betrug in Prozenten:

vor der Behandlung . .	1,21	1,34	1,47	1,72	1,00	1,10	0,98	1,46
nach der Behandlung . .	0,18	0,16	0,08	0,23	0,10	0,14	0,08	0,22.

Kaffeinfreier Kaffee unterscheidet sich von kaffeinhaltigem hinsichtlich des Röstverlustes, des Gehaltes an wasserl. Extraktivstoffen und an Kaffeeöl nicht nennenswert. (Chem.-Ztg. 32. 495—96. 20/5.) RÜHLE.

Edm. Hoppe, *Die Größenbestimmung der Fragmente des Kakaopulvers*. Best. der Länge, Breite und Dicke der einzelnen Fragmente der Marke „Afrikaner“ der REICHARD-Kompagnie; die hierfür gefundenen Werte schwanken entsprechend zwischen 10,4—38,1  $\mu$ , 8,8—20,1  $\mu$  und 2,2—4,0  $\mu$ ; die Mittelwerte aus allen Messungen sind entsprechend 23,0, 10,13 und 3,0  $\mu$ . 1 ccm des zusammengepreßten Pulvers enthält hiernach  $1430 \times 10^6$  kleine oder  $326 \times 10^6$  größte Teilchen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1140—41. 29/5. [29/4.]) RÜHLE.

K. Farnsteiner, *Der Ameisensäuregehalt des Honigs*. Die Annahme des V. von Ameisensäure in Honig beruht auf der Rk. mit  $\text{AgNO}_3$ . Vf. konnte durch Vers. an einigen Honigen nachweisen, daß Honig stark reduzierend wirkende flüchtige SS. enthält, nicht aber, daß diese SS. Ameisensäure sind; ist letztere vorhanden, so ist sie in freiem Zustande nur in Spuren, in gebundenem zwar in etwas größeren, aber noch immer geringen Mengen im Honig vorhanden. In einem der untersuchten Honige schienen verschiedene flüchtige SS., wahrscheinlich Fettsäuren, zumeist in gebundener Form, vorzukommen. Die Acidität des Honigs wird durch eine nichtflüchtige S. bedingt; deshalb empfiehlt Vf., die freie S. des Honigs bis auf weiteres als Äpfelsäure, da diese wahrscheinlich regelmäßig in vorwiegender Menge im Honig vorkommt, auszudrücken, und den Säuregrad in ccm Normallauge für 100 g Honig anzugeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 598—604. 15/5. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Beitrag zur Honiganalyse*. Vier Proben Coniferenhonig mit auffällig hohem Gehalt an Saccharose (10,21—13,78%), bei denen eine etwa stattgehabte Zuckerfütterung der Bienen nicht anzunehmen war, erwiesen sich durch Vergleich mit verbürgt reinen Honigen gleicher Herkunft als Coniferenhonig vermisch mit Honigtauhonig. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 604—6. 15/5. Bern.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**Walter Wolff** und **Alessandro Martinelli**, *Über einige Beziehungen zwischen Nieren- und Magenkrankheiten*. Vf. fassen ihre Ergebnisse wie folgt zusammen: Beim Nierengesunden wird das in der Nahrung vermehrt gegebene Chlor durch die Nieren ausgeschieden und hat auf den Cl-Gehalt des Magensaftes keinen Einfluß. Ebenso wirkt verminderter Chlorgehalt der Nahrung nicht herabsetzend auf den Cl-Gehalt des Magensaftes. Beim Nierenkranken, bei dem die Nierenfunktion in bezug auf die Cl-Ausscheidung geschädigt ist, äußert sich die Verminderung des Chlorgehaltes der Nahrung nicht sofort in einer Verminderung des Chlorgehaltes im Urin. Es ist vielmehr anzunehmen, daß bei Chlorentziehung der Körper sich zunächst durch Mehrausscheidung von einer gewissen Chlorretention befreit. Vermehrter *Chlorgehalt* der Nahrung steigert beim Nierenkranken die an sich schwache Chlorsekretion des Magens. Die gesteigerte Chlorsekretion bezieht sich auf den Saft des nüchternen Magens wie nach Probefrühstück u. betrifft in beiden Fällen hauptsächlich die freie HCl. — Vermehrter Chlorgehalt der Nahrung vermehrt beim Nierengesunden wie auch beim Nierenkranken jedenfalls zuerst die Harnmenge. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58 450—67. 28/4. Berlin. Inn. Abt. u. Poliklinik des Augusta-Hospitals) RONA.

**Julius Kóssa**, *Über die Natur der toxischen Gicht*. Nach Verss. des Vf. handelt es sich bei der toxischen (Aloin-) Gicht des Geflügels nicht um eine einfache Harnsäureretention, sondern um einen echter Gicht ähnlichen Zustand. Auf den Stickstoff-Stoffwechsel des Kaninchens und des Hundes übt das Aloin keinen typischen Einfluß aus. — Weiterhin ergab sich, daß auch in Fällen ausgesprochener Vogelgicht nur minimalste Spuren von Harnsäure im Blute vorhanden sind, auch dann noch, wenn im Urin die Urate in außergewöhnlichem Maße ausgeschieden werden. — Im Beginne der Aloiingicht wuchs die N-Menge des Blutes bedeutend (mehr als um ein Drittel), nach 24 Stdn. nach Einspritzung des Giftes sank sie bereits. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 113—30. 21/5. Budapest. Pharmakol. Inst d. K. ungar. tierärztl. Hochschule.) RONA.

**A. Calmette**, **L. Massol** u. **C. Guérin**, *Über die aktivierenden Eigenschaften gesunder, tuberkulöser oder mit Tuberkulin versetzter Tiere auf das Cobragift*. Die im Anschluß an die früheren Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 676; C. 1908. I. 1640) angestellten Unterss. ergaben, daß die experimentelle, auf intravenösem Wege erzielte Tuberkulose immer im Serum eine Abspaltung von *Lecithin* hervorruft, wenn die Temperatur des Tieres fällt. Dasselbe verschwindet während den Fieberperioden. Tiere, welche tuberkulöse Schädigungen haben ohne Fiebererscheinungen, enthalten im Serum stets eine *Lecithin* liefernde Substanz, die Cobragift aktiviert. Je ausgedehnter die tuberkulösen Herde sind, desto reichlicher scheint die Substanz aufzutreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1076—79. [25/5.\*]) LÖB.

**M. Bouchacourt**, *Radiographie der Lungen und Eingeweide von Föten und totgeborenen Kindern*. Die Beobachtungen von VAILLANT (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 942; C. 1908. I. 282) werden bestätigt u. erweitert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146 1019. [18/5.\*]) LÖB.

**Maxime Ménard**, *Über die Unmöglichkeit den wirklichen Tod durch Radiographie der inneren Organe zu diagnostizieren*. Vf. bestreitet auf Grund eigener

Beobachtungen die Sicherheit der von VAILLANT (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 885. 1310; C. 1908. I. 282. 758) angegebenen radiographischen Methode. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1095—97. [25/5.\*].) LÖB.

W. Van Rijn, *Einfluß von Glas und Spuren organischer Stoffe auf Sublimatlösungen*. Nach längerem Aufbewahren einer Sublimatlg. 1 : 4000 ließ sich in der Fl. kein Hg mehr nachweisen, wohl aber batte sich ein Nd. von HgCl und Quecksilberoxychlorid ausgeschieden. Ähnliches wurde mit einer Sublimatlg. 1 : 5000 schon nach wenigen Tagen beobachtet. Die Erscheinung ist auf die Einw. der Glasflasche sowie des Korks u. von Spuren organischer Stoffe aus dem W. zurückzuführen. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 636—37. 30/5. Rotterdam.) HENLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

L. Duparc und F. Pearce, *Über die optischen Konstanten einiger Mineralien und deren Schwankungen bei den verschiedenen Krystallindividuen eines Gesteines*. Die Vf. wollen an vielen Beispielen zeigen, daß in einem Gestein selten nur ein Typus einer isomorphen Reihe auftritt, sondern gewöhnlich mehrere, die sich nahe stehen und wenig abweichenden Mischungen entsprechen. Die Unterss. erstreckten sich auf den monoklinen Pyroxen, Hypersthen, die Hornblende, den Olivin und die Feldspäte. Bei den Fe-, Mg-Mineralien stehen sich die aufgefundenen Glieder der isomorphen Reihen meist so nahe, daß die optischen Unterschiede nur mittels sehr exakter Methoden nachgewiesen werden können. Zieht man in Betracht, daß auch die Endglieder jener Reihen bisweilen optisch nicht sehr voneinander abweichen, so erhellet, daß die chemische Analyse eines derartigen isolierten Gesteinsgemengteiles einen Mittelwert liefert und nicht die Zus. eines einzelnen Krystalls angibt. Entsprechende Resultate wurden auch bei den Feldspäten erhalten. Die Zahlenwerte sind im Original einzusehen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 94—135. März.) ETZOLD.

F. Paschen, *Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot*. Vf. hat die Dispersion großer Steinsalz- und Sylvinkristalle bis zu den Wellenlängen 16, bzw. 17,7  $\mu$  mittels des Bolometers untersucht. Die Resultate werden in Tabellen wiedergegeben und mit einer gut stimmenden Formel verglichen. (Ann. der Physik [4] 26. 120—48. 12/5. [1/4.]) SACKUR.

Pierre Termier, *Schwerspat im plastischen Ton von Suresnes*. Aus den Pariser Tonen war bisher nur Cölestin bekannt, jetzt wurden auch durch roten Ton ver kittete Aggregate von Baryttäfelchen aufgefunden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 135—36. März.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas*. Der Magnesit der Veitsch wird 6 Stunden lang bei höchster Weißglut zu Sintermagnesit gebrannt, das Pulver desselben wird dann mit einem teerartigen Bindemittel versetzt, durch Druck (300 Atmosphären) in Ziegelform gepreßt, getrocknet, längere Zeit im Mendheimofen gebrannt und so zu Magnesitziegeln verarbeitet. Der Sintermagnesit besteht aus stark lichtbrechendem, isotropem, amorphem Magnesiumoxyd und kleinen bräunlichen Körnchen (? eisenreichem Periklas), die beide Mikrolithen von Magnesiumferrit (?) enthalten. Die Magnesitziegel bestehen überwiegend aus Periklas, ferner Magnesioferrit (mit jenem zusammen 94%) und Glaskitt, welcher etwa 58% SiO<sub>2</sub>,

29% CaO und  $13\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 305—10. ETZOLD. 15/5. Leoben.)

P. D. Quensel, *Über das gegenseitige Verhältnis zwischen Quarz und Tridymit*. Reine, künstliche Tridymitkristalle hatten F.  $1550^\circ$ . Nach Verss. von DOELTER war bei  $1575\text{—}1580^\circ$  der ganze Tridymit geschmolzen. Bei Quarz ist F. mindestens  $50^\circ$  höher. DAY und SHEPHERD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 265; C. 1906. II. 1730) fanden wegen der angewendeten indirekten Methode für Tridymit den zu hohen F. 1625, denn Quarz geht zwar in Tridymit über, aber sehr langsam. Das Stabilitätsgebiet des Tridymits liegt zwischen F. und 900, das des Quarzes zwischen 900 und 150, von wo die Hydroxydverbindungen die stabile Form repräsentieren. Das Existenzgebiet des Tridymit geht bis  $350^\circ$ , vielleicht noch weiter herunter, das des Quarzes von  $1000^\circ$  bis Zimmertemperatur, u. das der Hydroxyde liegt unter  $200^\circ$ . Es sind also gemeinsame Gebiete, wo beide Modifikationen gleichzeitig existenzfähig sind, aber allerdings nur eine stabil ist. DAY und SHEPHERD setzen nach Verss. die Grenze zwischen Quarz u. Tridymit bei  $800^\circ$  u. bezweifeln, daß ein beiden gemeinsames Gebiet bestehe, sowie daß sich bei  $520^\circ$  (nach E BAUR) Tridymit gebildet habe. Hiergegen wendet sich Vf. (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 728; C. 1907. I. 291). (Anzeiger math.-nat. Kl. Akad. Wien 1906. 22/11.; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. 176. 23/5. Ref. BAUER.) ETZOLD.

H. Bücking, *Über ein neues Vorkommen von Herderit*. Als große Seltenheit wurde im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge Herderit (Härte 5,5—6, D. 2,987), auf zerfressen aussehendem Quarz sitzend, beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 294—95. 15/5. Straßburg.) ETZOLD.

G. Tschernik, *Ergebnisse einer Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Parisits und des gemeinsam mit ihm gefundenen Malakons*. In einem verwitterten Schriftgranit aus Mukdens Umgebung hatte Vf. prismatische Krystalle von Parisit und daneben dunkelgraue Krystallkörner von Malakon aufgefunden. Die Parisitkrystalle ähnelten in ihrem Krystallhabitus denjenigen aus Montana Ravalli unterschieden sich aber von denselben wesentlich durch ihren Gehalt an den seltenen Erden der Yttriumgruppe. Vf. hatte zwei Arten dieser Parisitkrystalle abge sondert. Die einen waren dunkelgrau, durchsichtig, D. 4,396, Härte 5—6. Ihre Zus. entsprach der Formel:  $2[\text{La}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2] + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 + \text{La}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Y}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  und betrug:

Komponenten:	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	F
%-Gehalt theoret.:	21,21	32,89	8,19	—	3,78	2,09	23,71	2,43	6,40
%-Gehalt gefund.:	21,88	33,11	7,86	0,28	3,78	2,28	23,69	2,45	6,37

Die zweite Krystallart war gelblichgrau undurchsichtig, D. 4,331, Härte 4—5. Ihre Zus. entsprach der Formel:  $2[\text{La}_2(\text{CO}_3)_2\text{Fe}_2] + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 + \text{La}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Y}_2(\text{CO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , nämlich:

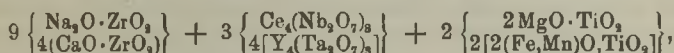
Komponenten:	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	F
%-Gehalt theoret.:	21,93	32,53	8,60	3,73	2,06	23,40	2,99	6,31
%-Gehalt gefund.:	21,81	32,62	8,76	3,69	2,15	22,94	2,93	6,16

Die dunkelgrauen, undurchsichtigen Einschlußkörner von Malakon hatten D. 4,016 und Härte etwas größer als 7. Ihre Zus. war:

Komponenten:	$\text{SiO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	$\text{Y}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$
%-Gehalt:	29,67	0,10	49,04	3,43	0,03	4,55	2,99	9,07

(Notizbl. d. Petersb. Mineralog. Ges. 44. 507—45. [1907] 5/5. [10/11. 1906]. Sep. vom Vf.)  
V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Ergebnisse einer Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des gemeinsam gefundenen Magnetits, Knopits und Polimignits*. In einem Sienit sibirischer Herkunft hatte Vf. in dessen Orthoklasmasse dunkle Krystalleinschlüsse gefunden, die aus folgenden Individuen bestanden: a) eisenschwarzen, magnetischen, rhombisch-dodekaederischen Krystallen u. Krystallkernen von der Härte 6, D. 5,075. Die ersten hatten die Zus.:  $40(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) + 8\text{MnO} + 2\text{SiO}_2 + 2\text{TiO}_2$ , die zweiten die Zus.:  $40\text{Fe}_2\text{O}_3 + 37\text{FeO} + 12\text{MnO} + \text{SiO}_2 + 3\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , bestanden also aus *Magnetit* vermischt mit *Thepbroit*; b) bleigrauen, regulären Oktaedern von der Härte 5—6, D. 4,122, u. der Zus.:  $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_2[\text{Ce}(\text{La}, \text{Di}, \text{Er}, \text{Y})_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_7]_2]$ , die eine Abart des Tschewkinits den *Knopit* darstellten, und c) aus samt-schwarzen Prismen von der Härte 6—7, D. 6,337, und der Zus.:



die dem *Polimignit*, einer Abart des Äschynits gehörten. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 75—96. 5/5. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. vom Vf.)  
V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Über die chemische Zusammensetzung einer Monazitsandprobe aus Nordamerika*. Die untersuchte Monazitprobe stammte aus Carolina u. bestand aus grobkörnigem Sande honiggelber Farbe, der 73,39% Monazit enthält. Die Monazitkörner stellten gut ausgebildete, teilweise abgerundete Krystalle von honiggelber, zum Teil grünlicher Farbe dar, deren Härte ca. 5, und die chemische Zus. folgende war:

$\text{SiO}_2$	$(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5)$	$\text{ZrO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ThO}_2$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$
1,60%	4,12%	3,25%	23,43%	1,22%	45,40%
$(\text{La}, \text{Tr}, \text{Nd})_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
6,56%	2,07%	Spur	5,58%	3,62%	2,49%

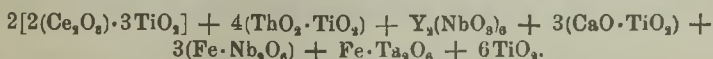
Auffallend ist der relativ hohe Gehalt an  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und an Eisenoxyden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 243—54. 5/5. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. vom Vf.)  
V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Über die chemische Zusammensetzung eines Äschynits*. Die untersuchte Äschynitprobe stammte aus Norwegen von der Insel Hittero. Sie stellte undurchsichtige Krystalle von eisenschwarzer Farbe dar, die in Feldspat eingesprenzt waren, deren Härte 5—6, D. 5,142, betrug. Die Analyse dieser Krystalle zeigte folgende prozentische Zus.:

$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{FeO}$
22,51%	23,74%	6,91%	19,58%	4,59%	15,52%	2,50%	4,24%

dazu Spuren von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diese Zus. entspricht angenähert der Formel:



Es ist zu beachten, daß die aus Äschynit abgeschiedene *Niobsäure* abnormes chemisches Verhalten aufwies, was Vf. auf eine noch unbekannte Beimengung zurückführt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 389—95. 5/5. [5/11. 1907.] Petersburg. Chem. Lab. d. Acad. d. Wiss. Sep. vom Vf.)  
V. ZAWIDZKI.

**Georges Lespigneux**, *Die Witheritmine von Settlingsstone (Northumberland)*. Die Grube liefert jährlich 6000 t, das sind  $\frac{1}{8}$  des Gesamtjahresertrages an jenem Mineral. Der Witherit durchsetzt den Kohlenkalk gangförmig, enthält Bruchstücke des Nebengesteines u. lokal Bleiglanz. Auf Drusenräumen sitzen auch Schwespat, Pyrit u. Blende, letztere bilden auch derbe Körner im krystallinen Witherit, von dem die Tonne 60 Mark kostet. (Bull. soc. géol. Belgique **32**. 13. 61–64; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 180. 23/5. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**P. Marshall**, *Die Geologie von Dunedin (Neu-Seeland)*. Als neu werden folgende Gesteinstypen eingeführt: 1. *Ulrichit*, ein camptonitischer Typus von Tinguait, enthält Nepheline von 2 und Feldspäte von 4 cm Durchmesser. Sanidin ist reichlicher als Anorthoklas. Sonst finden sich noch Einsprenglinge von Hornblende, Analcim, Olivin und Ägirin. Die Grundmasse besteht aus Sanidin, Hornblende (Barkevikit) u. Ägirin. Zus. unten 1 u. 2. — 2. *Kaiwekit* ein dunkelgrünes Effusivgestein mit zahlreichen großen, glänzenden Feldspateinsprenglingen (Anorthoklas), ferner Ägirinaugit, Serpentinpseudomorphosen nach Olivin, Körnern von hellbraunem Augit mit Ägirinaugitsäumen, gelegentlich Hornblende oder auch reichlichem Oligoklas in einer aus Feldspatleisten u. Ägirinaugitkörnchen bestehenden Grundmasse.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	53,64	18,26	4,66	2,72	3,70	1,53	5,51	5,86	0,12	3,73	99,73
2.	53,28	16,38	6,11	4,52	3,09	2,50	6,42	4,18	0,15	3,52	100,15.

(Quart. Journ. Geol. Soc. London **62**. 381–424; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 229 bis 235. 23/5. Ref. SALOMON.) ETZOLD.

**F. Dienert**, *Über zwei Fehlerquellen bei den Fluoresceinversuchen*. Bei der Unters. der Tageswässer u. Quellen des Kalkgebietes von CHAMPIGNY beobachtete Vf. die Ggw. einer grünlichblau fluoreszierenden Substanz in diesen Wässern. Diese Substanz konnte durch Filtration mittels der Chamberlandkerze in allen Tageswässern, sowie in den Quellen nach einem Gewitter oder starken Regen nachgewiesen werden. Die zweite Fehlerquelle liegt in der wechselnden Geschwindigkeit der unterirdischen Wasserläufe. Vf. beobachtete in einem Falle, daß das Fluorescein in 33 Tagen nur 8 km, in einem anderen Falle in 20 Tagen nur 600 m zurücklegte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1125–26. [25/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**O. Mengel**, *Über die Temperatur der Mineralwässer der Ostpyrenäen*. Eine Wiederholung der vor etwa 80 Jahren von ANGLADA an 20 Quellen der Ostpyrenäen ausgeführten Temperaturmessungen ergab Abweichungen von höchstens  $\pm 0^{\circ}2$  und damit die Unveränderlichkeit der Temperatur dieser Mineralwässer. Da die Temperatur einer Quelle als direkte Funktion der Tiefe, aus welcher diese entspringt, betrachtet wird, so scheint aus den Beziehungen zwischen der Temperatur u. der geologischen Struktur zu folgen, daß bei einer schiefen antiklinalen Schicht im allgemeinen die Ablagerung der sedimentären Reihe auf das krystallinische Gestein unter dem Einfluß der tangentialen Stöße der Tertiärzeit auf der normalen Flanke in eine weit größere Tiefe vorgedrungen ist, als auf der rückwärtigen Flanke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1126–28. [25/5.\*].) DÜSTERB.

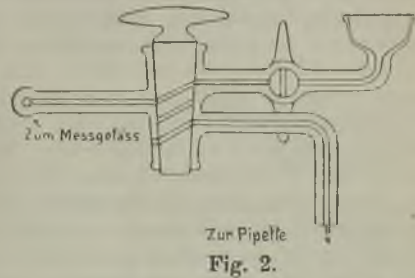
## Analytische Chemie.

**W. Elborne u. C. M. Warren**, *Bemerkung über das Vorkommen von Kupfer in Filterpapier und die dadurch stattfindende Beeinflussung der mit Papierbrei ge-*

*klärten Sirupe.* Vf. haben alle möglichen Sorten von Filtrierpapier untersucht u. in allen Spuren von Cu gefunden, ebenso stellten sie fest, daß Sirupe, die mit Papierbrei aus solchem Filtrierpapier geklärt worden waren, Spuren von metallischen Verunreinigungen (Cu) enthielten. Eine schnelle Methode des Cu-Nachweises im Filtrierpapier ist die Flammenrk., die man mit der Asche des Papiers ausführt. Vf. weisen darauf hin, daß außer durch das Filtrierpapier das Cu auch noch durch vieles anderes in Nahrungsmittel gelangen kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 692. 23/5.)

HEIDUSCHKA.

**Raymond Ross u. J. P. Leather, Neuer Apparat für Gasanalyse.** Der App. besteht aus einem Meßgefäß mit einem Dreiwegehahn, das durch Gummischlauch mit einem Quecksilberniveaugefäß u. mit einem 800 mm-Rohr verbunden ist. Das Meßgefäß kommuniziert mit 8 Absorptionspipetten durch eine Capillare, die mit den in Fig. 2 wiedergegebenen Hähnen versehen ist. Durch Heben des Niveaugefäßes werden das Meßgefäß und alle Verbb. mit Quecksilber gefüllt, das man auch durch die Hähne fließen läßt, bis die kleinen Becher zur Hälfte gefüllt sind. Dann stellt man das Quecksilberniveau auf die Marke des Meßgefäßes ein u. liest den Barometerdruck einschließlich des Wasserdampfdruckes ab, weshalb mit dem Quecksilber eine ausreichende Menge W. in den App. eingeführt werden muß. Das Barometerrohr wird nun abgesperrt u. das zu untersuchende Gas genau unter Barometerdruck bis zur Marke des Gefäßes eingefüllt. Zur Überführung des Gases in die Absorptionspipetten hebt man das Niveaugefäß und treibt das Quecksilber in die Capillare in den kleinen Becher, bis das Gas den dreifach gebohrten Hahn erreicht, worauf der kleine Hahn geschlossen wird. Nachdem man dann die Absorptionsflüssigkeit bis zur Bohrung des Hahnes emporgetrieben hat, wird der Hahn gedreht u. das Gas in die Pipette gebracht. Nach beendeter Absorption wird das Gas in umgekehrter Weise wieder in das Meßgefäß gebracht, wobei man das Quecksilber in den kleinen Bechern zur Verdrängung des Gases aus den verbindenden Capillaren benutzt. Das Quecksilber wird nach erfolgter Verbindung mit dem 800 mm-Rohr wieder auf die Marke eingestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 491. 30/5. [3/4.\*] Manchester.)



FRANZ.

**O. Wendler, Verdünnungsapparat für Rahm zwecks Untersuchung in den Butyrometern zur Milchfettbestimmung.** Der App. besteht in einem 50 ccm fassenden Rundkolben, dessen Hals an der Stelle der Marke eingeschnürt ist; er wird verschlossen durch einen ausgehöhlten, gut eingeschlifften Stopfen, dessen Höhlung genau 5 ccm faßt und durch eine genau aufgeschliffene Glasplatte verschließbar ist. Der Stopfen wird mit Rahm gefüllt, der nach dem Einführen des Stopfens in den Rundkolben, wobei die Glasplatte abfällt, leicht ohne Verlust mit den darin befindlichen 50 ccm W. zu mischen ist. (Milch-Ztg. 37. 232—33. 16/5. Leipzig. Lab. Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.)

RÜHLE.

**H. Leemann, Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas.** Mit der folgenden Vorrichtung lassen sich für die Entw. der  $\text{CO}_2$  bei der N-Best., besonders bei der Elementaranalyse von schwer verbrennlichen Substanzen, die Vorteile des KIPPSchen App. — daß der  $\text{CO}_2$ -Strom, wenn die Luft verdrängt ist, vollständig abgeteilt werden kann — mit der Einfachheit und Bequemlichkeit des einfachen Bicarbonat-

rohres vereinigen: Man schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiweghahn ein, von welchem ein Arm ein kleinen Quecksilberabschluß hat. Man leitet, bis die Luft verdrängt ist,  $\text{CO}_2$  in der Richtung Bicarbonatrohr—Verbrennungsrohr, dreht dann den Hahn um  $90^\circ$ , so daß die Verbindung zum Verbrennungsrohr abgeschlossen ist und die  $\text{CO}_2$  durch den Hg-Abschluß entweichen kann. Sobald bei der Verbrennung keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um  $90^\circ$  zurück und leitet die  $\text{CO}_2$  zur vollständigen Verdrängung des N wieder in der Richtung Bicarbonatrohr—Verbrennungsrohr. (Chem.-Ztg. **32**. 496. 20/5. Zürich.)  
BLOCH.

H. Henriet und M. Bonyssy, *Über eine volumetrische Methode, welche die gleichzeitige Bestimmung der Kohlensäure und der anderen Säuren der Luft ermöglicht.* Teilt man die Alkalilsg., welche zur Absorption der atmosphärischen SS. gedient hat, in zwei Hälften und titriert die eine Hälfte nach der von HENRIET früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 125; C. **96**. II. 512) angegebenen Weise, so muß das der Ablesung entsprechende Volumen Essigsäure mit 2 multipliziert werden, um die Gesamt- $\text{CO}_2$  zu liefern. Trägt man alsdann in die andere Hälfte der alkal. Fl.  $\text{BaCl}_2$  ein und titriert ohne vorherige Filtration das Alkali mit Essigsäure zurück, so erhält man unter Berücksichtigung eines unter den gleichen Bedingungen angestellten blinden Vers. die Gesamtmenge der in der Luft enthaltenen Säuren, ohne mit 2 zu multiplizieren. Sind  $A$  die in der Luft enthaltenen Säuren außer  $\text{CO}_2$ ,  $C$  die atmosphärische  $\text{CO}_2$ ,  $n$ , bezw.  $p$  die Ablesungen des blinden,  $n'$ , bezw.  $p'$  diejenigen des eigentlichen Vers. bei der ersten, bezw. zweiten Best., so ergibt sich  $A = 2(n - n') - (p - p')$  u.  $C = 2[(p - p') - (n - n')]$ . Ist  $A = 0$ , so ist  $2(n - n') = p - p'$ , d. h. beträgt die Differenz zwischen den Ablesungen bei der ersten Best. genau das Doppelte der Differenz in der zweiten Best., so wird  $C = 2(n - n')$  oder  $p - p'$ . Bei der direkten Titration ohne  $\text{BaCl}_2$  muß man indessen darauf achten, daß das Verhältnis des Carbonatalkalis zum Gesamtalkali  $\frac{2}{5}$  nicht übersteigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1100—1. [25/5.\*])

DÜSTERBEHN.

A. J. Van Schermbeek, *Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting.* Die vorliegende Veröffentlichung polemisiert gegen die genannte Arbeit von SÜCHTING (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 151; C. **1908**. I. 760) und gegen die ihr zugrunde liegende Methode von TACKE (Chem.-Ztg. **21**. 174; C. **97**. I. 721). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 489—97. 29/4. [13/2.] Wageningen [Niederlande]. Hochschule f. Bodenkultur.)  
POSNER.

C. A. Mooers und H. H. Hampton, *Die Abscheidung von Ton bei der Humusbestimmung.* Verschiedene Autoren haben darauf hingewiesen, daß die offizielle Methode der Humusbest. mit Fehlern behaftet ist, die hauptsächlich dadurch veranlaßt werden, daß der Ton mit dem Humusextrakt gewogen und das im Ton gebundene W. als Humus gerechnet wird. Zur Vermeidung dieses Fehlers haben CAMERON u. BREZEALÉ (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 29) eine Filtration des Extraktes durch ein PASTEUR-CHAMBERLANDSches Filter u. Best. des Humus im klaren Filtrate vorgeschlagen. PETER u. AVERITT (Ky. Sta. Bull. No. **126**. 63) empfehlen, den Fehler dadurch zu korrigieren, daß vom Gesamtgewicht  $10\%$  des nach dem Verbrennen des Humus verbleibenden Rückstandes abgezogen werden. Nach Angaben der Vf. (Tenn. Sta. Bull. **19**. No. 4. 50) kann der Fehler dadurch vermieden werden, daß man das tonhaltige ammoniakalische Humusextrakt auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Dabei wird der Ton flockig und kann nach Extraktion mit  $4\%$  ig.  $\text{NH}_3$  durch ein gewöhnliches Filter zurückgehalten werden. In der Regel sind zwei Verdampfungen u. Filtrationen nötig, um ein klares Filtrat



zu erhalten, in dem Humus in üblicher Weise bestimmt werden kann. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über vergleichende Verss. mit den drei Methoden. Es wird gezeigt, daß die CAMERON-BREZEALESche Filtrationsmethode sehr unbefriedigende Resultate gibt, hauptsächlich, weil Humus vom Filter absorbiert wird. Die Korrektionsmethode führt zu besseren Ergebnissen, doch stimmen Duplikatsanalysen nicht immer überein, und der Korrektionsfaktor scheint nicht bei allen Böden zutreffend zu sein. Mittels der von den Vff. angegebenen Verdampfungsmethode können dagegen geringe Schwankungen im Humusgehalte eines Bodens festgestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 805—7. Mai. [4/3.] Knoxville, Tennessee Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

Ernest Linder, *Metanilgelb: seine Verwendung als selectiver Indicator*. Metanilgelb bildet mit trocknen Mineralsäuren violette Verb., welche durch W. zers. werden, beim Trocknen aber zurückgebildet werden. Essigsäure zeigt diese Rk. nicht. Zum Nachweis von Mineralsäuren in wss. Lsg. taucht man Metanilgelbpapier in die Lsg. u. trocknet den Papierstreifen wieder; eine auftretende Violettfärbung zeigt Mineralsäuren an. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 485—88. 30/5. [4/5.\*].) FRANZ.

H. Baubigny, *Bestimmung der Halogene in den organischen Chlorbromverbindungen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 630—33. 5/6. — C. 1908. I. 2111.) DÜSTERBEHN.

H. Caron und D. Raquet, *Qualitative Analyse der Phosphate und anderer in saurer Flüssigkeit löslichen Salze*. Das nachstehend beschriebene Verf. beruht auf der Anwendung von  $\text{Na}_2\text{O}$ , u. ist sowohl beim gewöhnlichen Nachweis der Metalle in wss. Lsg., als auch bei der Analyse von ausschließlich in SS. l. komplexen Salzgemischen verwendbar. Das durch Kochen vom gel.  $\text{H}_2\text{S}$  befreite Filtrat der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe wird in der Siedehitze mit  $\text{HNO}_3$  behandelt und darauf mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_3$  gefällt. Diesen Nd. trägt man in 10% ig. Sodalsg. ein, behandelt ihn mit etw.  $\text{Na}_2\text{O}$ , und kocht einige Augenblicke. In der Lsg. befindet sich das Al als Hydrat oder Phosphat, das Cr als Chromat und sämtliches mit in den Nd. übergegangenes Zn. Diese Lsg. kann außer zum Nachweis der eben genannten Metalle auch zur Best. der im obigen ammoniakalischen Nd. enthaltenen SS., wie Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, HF etc., dienen. Den bei der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Einw. verbliebenen unl. Rückstand behandelt man mit k. 10% ig. Essigsäure; ungel. bleibt der größte Teil des Mn als Superoxydhydrat und das gesamte Fe als Phosphat, gel. werden die Erdalkaliverbb. Die Best. der letzteren erfolgt nach dem Verf. der Vff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1061; C. 1907. I. 507) und demjenigen von BAUBIGNY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 326; C. 95. I. 1040). — In einer dichotomischen Tabelle ist der ganze Analysengang von den Vff. zusammengestellt worden.

Ni u. Co finden sich in dem Analysengang nicht, weil ihre Verb. in den Ammoniumsalszsgg. zll. sind und daher nicht in den ammoniakalischen Nd. übergehen werden. Das Ni würde man event. in der essigsäuren Lsg. finden, während das Co durch das  $\text{Na}_2\text{O}$  in braunes Oxyd verwandelt wird, welches beim Mn in dem unl. Rückstand bleibt. — Etwa vorhandenes Uran geht ebenfalls in den ammoniakalischen Nd. über und wird darauf durch das  $\text{Na}_2\text{O}$  in Lsg. gebracht; aus dieser Lsg. wird es durch  $\text{NH}_3$  zusammen mit Al gefällt und durch seine Löslichkeit in Ammoniumcarbonatlsg. charakterisiert. — Man hüte sich, einen ev. Nd. von  $\text{SiO}_2$  als Tonerde anzusprechen und prüfe die Löslichkeit des Nd. in verd. SS. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 622—26. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Robert Sanger u. Otis Fisher Black, *Quantitative Bestimmung von*

*Arsen durch die Gutzeit'sche Methode.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 121—153. — C. 1908. I. 169.)  
MEUSSER.

S. W. Parr, *Natriumperoxyd bei gewissen quantitativen Prozessen.* Vf. beschreibt die Ausführung einer Anzahl quantitativer Bestst. mittels *Natriumperoxyd* in der PARR'schen Calorimeterbombe. Für die *Bestimmung von Schwefel und Arsen in Eisen- und Kupferpyriten*, die *Bestimmung von Schwefel in Kohlen, Koks, Aschen* etc. und für die *Bestimmung von Schwefel in Kautschuk* wird ein Schmelzgemisch verwendet, das aus 10 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 0,5 g Kaliumchlorat u. 0,5 g Benzoesäure (Schmelzgemisch 1) besteht. Arsen befindet sich in der Schmelze als Natriumarsenat und kann nach einer der bekanntesten Methoden bestimmt werden. — Bei der *Bestimmung von Halogenen, Schwefel, Phosphor, Arsen etc. in organischen Verbindungen* benutzt man eine Schmelzmischung aus 10 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 1—2 g Boro-Magnesiumgemisch u. 0,3 bis 0,5 g der organ. Substanz (Schmelzgemisch 2). Das Boro-Magnesiumgemisch ist zusammengesetzt aus 5 Tln. fein gepulverter Borsäure, 4 Tln. gepulvertem Kaliumnitrat u. 1 Tl. gepulvertem Magnesium. Leicht flüchtige organische Verbb. werden in einem, in eine Kapillare ausgezogenen dünnwandigen Glaskügelchen abgewogen, das man so in die Bombe einführt, daß sich die Kapillare am Boden befindet. — Mit Hilfe des Schmelzgemisches 2 kann auch fein verteiltes *Carborundum* verbrannt werden. Der C-Gehalt wird in der Schmelze volumetrisch bestimmt. Aus einer besonderen Probe entfernt man Fe mit einem Magneten und bestimmt freies  $\text{SiO}_2$  durch Abrauchen mit HF, die auf das Si des Carbids nicht einwirkt. Durch Abzug des freien  $\text{SiO}_2$  vom Gesamt  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Schmelze erhält man das als SiC gebundene Si. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 764—70. Mai. Urbana, Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

D. F. Calhane, *Das relative Oxydationsvermögen des Natriumperoxyds und dessen Anwendung bei der qualitativen Analyse.* Der *Nachweis von Chrom* bei der qualitativen Analyse beruht auf der Oxydation zum Chromat und der Fällung von Bleichromat in essigsaurer Lsg. Die Oxydation wird meist dadurch bewirkt, daß man eine Lsg. der Hydroxyde in konz.  $\text{HNO}_3$  mit Kaliumchlorat behandelt. Nach vergleichenden Verss. des Vfs. mit Bromwasser, Kaliumchlorat u.  $\text{HNO}_3$  u. *Natriumperoxyd* wird die Oxydation unter den bei der qualitativen Analyse gegebenen Versuchsbedingungen (Gegenwart großer Mengen Eisen- und Aluminiumhydroxyd) am schnellsten u. sichersten durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bewirkt. Während 0,0008  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (= 0,0005 Cr) bei Anwendung von Kaliumchlorat und  $\text{HNO}_3$  nicht mehr nachgewiesen werden konnten, ermöglicht die Peroxydmethode einen sicheren Nachweis. Die gebräuchliche Methode des Schmelzens der Hydroxyde des Eisens, Aluminiums u. Chroms mit Kaliumnitrat und Soda auf Platin ist ebenso scharf, wie die Peroxydmethode. Bei der Verwendung reiner Chromalaunlsgg. wurde auch bei Ggw. von 0,0005 g Chromoxyd kein Bleichromatnd. erhalten, wenn mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oxydiert wurde, während bei der Oxydation mit Bromwasser die Ggw. von 0,000125 g Chromoxyd nachgewiesen werden konnte. Dieser negative Ausfall der Probe wird dadurch veranlaßt, daß das Chromisalz zu *Perchromsäure* oxydiert wird. Das in der alkal. Lsg. vorhandene Na-Salz dieser S. ist beständig und verleiht der Lsg. eine gelbe Färbung. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure ruft Bleiacetat keinen Nd. hervor, weil das Bleiperchromat in dem vorhandenen Medium l. ist. Beim Stehen oder Erwärmen der Lsg. wird  $\text{O}_2$  abgegeben, und das Perchromat geht in das Chromat über, das dann als der bekannte gelbe Nd. ausfällt (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 770—73. Worcester, Mass. Polytechnic. Inst.)

ALEXANDER.

James Frederick Spencer u. Margaret Le Pla, *Quantitative Trennung des Thalliums vom Silber.* Eine schnelle u. quantitative Trennung der Salze des Silbers

u. *Thalliums* erzielt man durch Behandlung der Salzlsg. mit einem lebhaften Chlorstrom, wobei das Thallium zum *sl.* Thallchlorid oxydiert wird u. das Silber als Chlorid gefällt wird. Das Filtrat vom Chlorsilber wird eingengt u. mit fl. oder gasförmigem Schwefeldioxyd reduziert; nach dem Weggoochen des überschüssigen Reduktionsmittels fällt man das Thallium als Thallojodid. Die Abweichungen der Resultate von den berechneten Werten betragen für das Silber höchstens 0,1%, für das Thallium 0,2—0,4%. — *Thallochlorid* ist in wss. Kaliumcarbonatlsgg. beträchtlich leichter l. als in W.; so lösen sich 3,86 g Thallochlorid bei 25° in 1 l W., aber 21,84 g in 1 l einer 5 n. Kaliumcarbonatlsg. Die Kurve für die Abhängigkeit der Konzentration des Thallochlorids von der des Kaliumcarbonats ist eine Hyperbel u. enthält keine Anzeichen für die B. eines Doppelsalzes. (Proceedings Chem. Soc. 24. 75. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 858—61. Mai. Bedford College. Chem. Lab.)

FRANZ.

C. M. Johnson, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl, Eisenlegierungen und Graphit.* Vf. beschreibt einen elektrischen Widerstandofen für die *Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl, Eisenlegierungen, Graphit etc.*, der es ermöglicht, die Verbrennungen bei höherer Temperatur (940—960°) und zwar meist nur im Sauerstoffstrom ohne Anwendung von Mennige vorzunehmen. Die Verss. des Vf. erweisen die Überlegenheit der Methode über die übliche Methode der Verbrennung mit Mennige im Gasofen. Näheres über die Konstruktion des Ofens u. die Ausführung der Best. muß aus dem mit einer Abbildung versehenen Original ersehen werden. Die Apparatur kann von der Scientific Materials Co. in Pittsburg bezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 773—79. Mai. Pittsburg Pa., Lab. of the Steel Works. Crucible Steel Co. of America.)

ALEXANDER.

Hermann Grossmann und Walter Heilborn, *Über den gleichzeitigen qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt.* Die von GROSSMANN u. SCHÜCK (Chem.-Ztg. 1907. 535; C. 1907. II. 183) mitgeteilte Methode zur Erkennung des Ni mit Dicyandiamidsalzen bei Ggw. von  $\text{NH}_3$  und Alkalihydroxyd läßt sich auch mit besonderem Vorteil zum gleichzeitigen Nachweis von Ni und Co in einer Operation verwenden. — Man versetzt die zu untersuchende Lsg. mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß, fügt Rohrzuckerlsg., dann *Dicyandiamidsulfatlsg.* und schließlich NaOH hinzu, wobei in Ggw. von viel Ni stets Farbenumschlag in Gelb bis Rotgelb, bei Anwesenheit größerer Mengen Co eine intensiv rote bis rotviolette Lsg. entsteht. Da, auch wenn viel Ni vorhanden ist, das schön kristallisierte gelbe Nickeldicyandiamidin sich sehr schnell absetzt, so erkennt man geringe Mengen Co an der violetten bis violettroten Farbe der über dem Nd. stehenden Lsg. Umgekehrt bewirkt, bei Ggw. von viel überschüssigem Co, auch eine geringe Menge Ni stets die Ausfällung des kristallisierten Nickeldicyandiamidins (bei sehr wenig Ni erst nach einiger Zeit). — Vff. haben sich des vorstehenden Verf. auch bei der quantitativen Analyse von Walznickel mit bestem Erfolg bedient und werden später darüber berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1878—80. 13/6. [26/5.])

JOST.

H. W. Woudstra, *Über die Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen.* (Vgl. Chemisch Weekblad 5. 185 u. 207; C. 1908. I. 1730.) Vf. bespricht wie in der angezogenen Arbeit die Literatur eingehend und berichtet über eigene Verss. In diesen wurden im Erlenmeyerkolben 125 ccm W., gemessene Mengen  $\text{PbNO}_3$ -Lsg. gegeben u. etwas konz. HCl. Dann wurde 1 Stde.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Am nächsten Tage wurde filtriert, der Nd. gewaschen und in einigen Tropfen h.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,20) gel., die Lsg. verdampft, der Rückstand mit 2 ccm gesättigter Natriumacetatlsg. übergossen. Die Lsg. wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, in das Colorimeterrohr gespült,

mit 10 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 10 ccm KOH-Lsg. versetzt. In das Vergleichsrohr wurden ebenfalls 2 ccm gesättigter Na-Acetatlg., 10 ccm H<sub>2</sub>S-Wasser, 10 ccm KOH-Lsg. gegeben, dazu eine Anzahl ccm PbNO<sub>3</sub>-Lsg. Zur Einstellung kommunizierte das Vergleichsrohr durch einen Kautschukschlauch mit einem Gefäß, welches Bleilsg. von bekanntem Gehalt enthielt. Bei Ggw. von der zehnfachen Menge Eisen fand Vf. den Bleigehalt 70% zu hoch, bei Abwesenheit von Eisen 40%. Bei großen Verdünnungen setzt Vf. zu der bleihaltigen Fl. 10 g BaCl<sub>2</sub> rührte bis zur Lsg. des Salzes u. schied das Blei durch 8 g Schwefelnatrium, gel. in 500 ccm W., die 50 ccm HCl (38%ig.) enthielten, als PbS ab. Durch energisches Rühren wird das PbS leicht filtrierbar und mit Hilfe von Asbestfilter und Saugpumpe von der Fl. getrennt. Die Genauigkeit der Bestimmung ist aus der angezogenen Arbeit ersichtlich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 168—75. 25/5. [4/4.] Zaltbommel. Lab. d. höheren Bürgerschule.)  
MEUSSER.

**Siegmund Holzmann**, *Beiträge zur Bleibestimmung in Blei-Zinn-Legierungen*. Nach einer kritischen Zusammenstellung der bekannten Pb-Bestimmungsmethoden in Legierungen gibt Vf. folgendes Verf. an (vgl. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 911; C. 99. I. 63): Die zu analysierende Legierung wird mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,41) in einer Pt-Schale (200 ccm Inhalt) auf dem Wasserbade gelöst, dann dreimal mit konz. HNO<sub>3</sub> zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit so viel HNO<sub>3</sub> von 10 Volumen-% übergossen, daß die Schale <sup>3</sup>/<sub>4</sub> gefüllt ist. Die vollkommen klare Pb-Lsg. wird, ohne sie von der Zinnsäure abzufiltrieren, in der Schale der Elektrolyse unterworfen. Zur Aufnahme des PbO<sub>2</sub> dient als Elektrode eine Pt-Schale von gleicher Form, aber nur halbem Volumen wie die erstere, mit mattierter Außenseite. Das Ende der Fällungen wird am besten wie folgt erkannt: Senkt man die Elektrode einige mm tiefer in den Elektrolyten, und zeigt sich dann nach <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde keine neue Fällung mehr, so ist der Prozeß beendet. Nach dem Waschen mit W., A. und Ä. trocknet man die Elektroden 15 Min. bei ca. 100°. Die letzten Wasserreste werden durch vorsichtiges Erhitzen (nicht Glühen) der Pt-Schale von innen her über kleiner Flamme entfernt. Vf. beschreibt noch eingehend, wie sich diese Elektrolyse mit einfachen Hilfsmitteln u. mit der Lichtleitung von 110 Volt Gleichstrom bequem ausführen läßt. Die Ansicht, daß sich die Metalle beim Erkalten der geschmolzenen Legierung entmischen, fand Vf. bei seinen Vers. nicht bestätigt, die von den verschiedensten Teilen der Bierglasdeckel ausgeführten Analysen ergaben durchweg übereinstimmende Zahlen. (Pharm. Zentralhalle 49. 417—22. 28/5.)

HEIDUSCHKA.

**H. Baubigny**, *Über die Trennung von Silberchlorid und -jodid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 629—30. 5/6. — C. 1903. I. 1424.)  
DÜSTERBEHN.

**G. S. Jamieson, L. H. Levy und H. L. Wells**, *Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer*. Vf. fanden, daß Cuprothiocyanat analog wie andere reduzierende Substanzen (vgl. ANDREWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 756; C. 1903. II. 682) durch Kaliumjodat scharf und quantitativ oxydiert wird. Entsprechend der Gleichung:



werden dabei Cuprisalz, Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure gebildet. Die Methode ist ähnlich wie die von PARR (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 685; C. 1900. II. 1037) angegebene Methode der Titration von CuSCN mit Permanganat, ist aber leichter ausführbar und genauer. Die Ggw. von Filtrierpapier beeinträchtigt die Titration nicht, CuSCN kann deshalb vor der Titration abfiltriert werden. Vf. fanden, daß auch andere organische Substanzen, wie A., Essigsäure, Ameisensäure

und Formaldehyd, bei der Jodattitration nicht störend wirken. Blei, Antimon und Silber müssen entfernt werden, was bei der Anwendung der Methode auf Erze durch Abrauchen mit  $H_2SO_4$  geschieht. Vf. verwenden nicht wie ANDREWS saures, sondern normales Kaliumjodat an, das in reinem Zustande käuflich ist oder leicht nach der von GRÖGER (Ztschr. f. angew. Ch. 1894. 13; C. 94. I. 301) angegebenen Methode dargestellt werden kann. Das Salz muß vor dem Abwägen bei  $100^\circ$  getrocknet werden. Für die Titrationsen verwendet man am besten eine Lsg., die im Liter ein Multiplum von 5,892 g  $KJO_3$  (= 1 mg Cu pro cem) enthält. 1 cem einer Lsg., die 11,784 g  $KJO_3$  im Liter enthält, entspricht 0,002000 g Cu.

Ausführungsform: 0,5 g des Erzes erhitzt man in einem 150 cem-Kolben mit 6–10 cem konz.  $HNO_3$ , am besten über freier Flamme zu gelindem Sieden, bis der größere Teil der S. entfernt ist. Man hält dabei den Kolben geneigt und in ständiger Bewegung. Wird dadurch das Erz nicht vollständig zers., so fügt man 5 cem konz.  $HCl$  hinzu und kocht weiter, bis die Fl. auf 2 cem eingedampft ist. Nun läßt man etwas abkühlen, setzt vorsichtig 6 cem konz.  $H_2SO_4$  hinzu und kocht von neuem, bis reichliche Mengen von  $SO_3$ -Dämpfen entweichen. Nach dem Abkühlen verd. man mit 25 cem k. W., erhitzt zum Sieden und erhält die Fl. warm, bis sich die l. Sulfate vollkommen gelöst haben. Bei Ggw. von Ag setzt man einige Tropfen  $HCl$  hinzu, aber nicht so viel, daß vorhandenes Bleisulfat oder Antimonoxyd gelöst werden könnte. Dann filtriert man in ein Becherglas, wäscht Kolben und Filter mit k. W. gut aus, neutralisiert das Filtrat nahezu mit  $NH_3$  und versetzt mit 10–15 cem starken  $SO_3$ -W. Man erhitzt nun zum Sieden, fügt je nach der Menge des vorhandenen Cu 5–10 cem 10 $\frac{0}{10}$ ig. Ammoniumthiocyanatlsg. hinzu, rührt gut um, läßt 5–10 Minuten lang absetzen, filtriert und wäscht das Filter mit h. W. gut aus, bis das Ammoniumrhodanat vollkommen entfernt ist. Das Filter samt Inhalt bringt man in eine mit Glasstopfen versehene 250 cem-Flasche, reinigt den Glasstab und das Becherglas mit etwas angefeuchtetem Filtrierpapier von anhaftenden Resten des Nd. und bringt dies gleichfalls in die Flasche. Dann fügt man 5 cem  $Chf.$  und ein Gemisch aus 30 cem konz.  $HCl$  und 20 cem W. hinzu und läßt die Kaliumjodatlg. einfließen. Nach jedem Zusatz schüttelt man kräftig um. Das  $Chf.$  färbt sich in steigendem Maße violett, die Färbung verblaßt allmählich und verschwindet schließlich mit großer Schärfe. Bei Wiederholung der Titration braucht die Flasche nicht gereinigt und das  $Chf.$  nicht weggegossen zu werden; es genügt,  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Fl. mit der Hauptmenge des Filtrierpapiers zu entfernen.

Die  $KJO_3$ -Lsg. ist vollkommen beständig und kann jahrelang aufbewahrt werden. Es genügt meist, ein bekanntes Gewicht in einem bekannten Volumen W. zu lösen. Bestehen Zweifel an der vollkommenen Reinheit des Salzes, so stellt man die Lsg. unter Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen gegen reines Cu ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 760–64. Mai. New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab.)

ALEXANDER.

F. Bourion, *Über die Bestimmung der Wolframsäure und ihre Trennung, im Gemisch mit anderen Körpern, durch Anwendung des Chlor-Chlorschwefel-Gemisches.* (Vgl. MATIGNON u. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 760; C. 1904. I. 1191.) Das Verf. ist anwendbar, wenn die das W begleitenden Substanzen durch das Gasgemisch nicht verändert oder aber in nicht flüchtige Chloride verwandelt werden. Die zu analysierende Substanz befindet sich in einem Porzellan- oder Quarzglasschiffchen im Innern einer Röhre aus grünem Glas, die in einem Verbrennungssofen erhitzt wird. Zwischen der Röhre und dem Chlorentwicklungsgefäß ist der mit Chlorschwefel beschickte Kolben, welcher gelinde erwärmt wird, eingeschaltet. Das Chlor darf nur äußerst geringe Menge von Chlorschwefel enthalten. Das

andere Ende der Röhre ist schwach gebogen und ragt in ein mit W. gefülltes Röhrchen hinein, auf welches eine ebenfalls mit W. beschickte WILL-VARREN-TRAPPSche Röhre folgt. Die Substanz wird zuerst 45 Minuten auf 180–190°, sodann ebensolange auf 220–250° und endlich 5–15 Minuten auf 250–500° erhitzt. Nach beendigter Operation wägt man das Schiffehen und trennt eventuell vorhandenes Oxyd, z. B.  $\text{SiO}_2$ , vom l. Chlorid, z. B.  $\text{NaCl}$ , durch W. Nunmehr spült man die große Röhre aus — etwa an den Wandungen haftende Wolframsäure löst man in ammoniakal. W. —, vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Inhalt der Absorptionsgefäße, konz. die Fl. auf dem Wasserbade, behandelt den Rückstand mit  $\text{HNO}_3$  und raucht die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Sandbade ab. Den Rückstand nimmt man, wenn es sich um Wolframsäure allein handelt, mit Ammoniumnitratlg., wenn Fe zugegen ist, mit einer salzsauren Ammoniumnitratlg. auf und trennt die Wolframsäure durch Filtration ab. — Zum Schluß werden einige Analysenresultate mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1102–4. [25/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Warynski und Mdivani, Über ein Verfahren zur stannometrischen Bestimmung der Alkalivanadate. Zinnchlorür kann zur volumetrischen Best. von Alkalivanadatlg. dienen, wobei das  $\text{V}_2\text{O}_5$  quantitativ zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  reduziert wird. Der Endpunkt der Titration wird durch Tüpfeln mit einer wss. Ammoniummolybdatlg. festgestellt, die durch den geringsten Überschuß an  $\text{SnCl}_2$  blau gefärbt wird. Die Best. kann in der Kälte und in der Hitze, in schwefelsaurer oder salzsaurer Fl. ausgeführt werden. Die geeignetste  $\text{SnCl}_2$ -Konzentration dürfte etwa 2% sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 626–28. 5/6. [14/4.] Genf) DÜSTERBEHN.

D. Holde u. G. Winterfeld, Qualitativer und quantitativer Nachweis kleiner Mengen Benzol in Spiritus. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 154–57. Mai. — C. 1908. I. 1492.) HAHN.

F. Utz, Welchen Wert hat die Bestimmung des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Reaktion bei der Honiguntersuchung? Erwiderung auf die Kritik von SCHWARZ (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 21. 780; C. 1908. I. 1989). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 607–9. 15/5. München.) RÜHLE.

E. van West, Beiträge zur Analyse des Johannisbeersaftes. Um das Verhältnis zwischen Trockensubstanzgehalt und D. festzustellen, wurden beide Werte bei 158 Proben käuflichen Johannisbeersaftes ermittelt, letztere mittels der WESTPHÄLschen Wage bei 15° und ersterer, indem 5 g Saft mit etwa 25 g Sand 2 Stunden auf dem sd. Wasserbade und hierauf im Trockenschranke  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 105° erhitzt wurden. Besonders häufig fanden sich Säfte mit 7,5% Trockensubstanz, die zugehörigen DD. lagen dicht bei 1,036. Hieraus berechnet sich das Volumen von 1 g Trockensubstanz zu 0,537 ccm und das Verhältnis von Trockensubstanz (in Gewichts-%,  $p$ ) zu D. ( $S$ ) zu  $S = \frac{100}{100 - 0,463 \cdot p}$ . Hinsichtlich der hieraus sich ergebenden Zahlenwerte vgl. Vf. Chemisch Weckblad 5. 216; C. 1908. I. 1741. Die für  $S$  und  $p$  an obengenannten Säften ermittelten Werte schwanken innerhalb ziemlich enger Grenzen um die durch diese Formel bestimmte Kurve, und es genügt somit die Best. der D., um zu für die Bedürfnisse des Herstellers u. Händlers hinreichend genauen Werten für den Trockensubstanzgehalt zu gelangen. (Vgl. auch HOFMANN, Pharmaceutisch Weckblad 41. 854; C. 1904. II. 1259). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 595–98. 15/5. Rotterdam. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

Löffler u. Uhlenhuth, Bericht über das Neisser-Sachssche Verfahren zur foren-

*sischen Untersuchung von Menschen- und Tierblut.* Die auf Erfordern des Preußischen Kultusministeriums ausgeführten Nachprüfungen (vgl. auch nachstehende Referate) des oben angegebenen Verf. (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 44; 43. Nr. 3; C. 1906. I. 407; II. 1631) haben ergeben, daß dasselbe in Verdünnungen, in denen die gewöhnliche Präzipitirnk. nur noch ganz schwach sichtbare Trübungen liefert, noch deutliche Ausschläge gibt. Mit dem heute allgemein angewandten hochwertigen Serum, mit dem man bei 1:1000 sofort, bei 1:10000 nach 3, bei 1:20000 nach 5 Minuten deutliche Präzipitirnk. wahrnimmt, sieht man in der Regel auch bis zu 1:100000 nach längerer Zeit noch schwache Trübungen, welche sich dann bei Anwendung der NEISSER-SACHSschen Ablenkungsmethode noch als totale Ablenkung zeigen. Vff. konnten im Gegensatz zu anderen Autoren niemals beobachten, daß die Ablenkung viel weiter geht, als die makroskopisch sichtbaren Trübungen. Wie NEISSER u. SACHS hervorheben, soll ihre Methode eine Kontrolle für die biologische Rk. sein. Vff. schließen sich dieser Angabe an. In jedem forensischen Falle ist zunächst die gewöhnliche Präzipitirnk. nach den bekannten Vorschriften auszuführen; ist die Rk. positiv, so ist eigentlich eine weitere Kontrolle überhaupt überflüssig, da dann Zweifel nicht entstehen können. Jedoch wird man dann das Ablenkungsverf. heranziehen können, indem letzteres das, was man vorher als Präzipitinbildung notiert hat, in einer auf demselben Prinzip beruhenden Weise, aber als Farbenrk. zum Ausdruck bringt. Ist die gewöhnliche biologische Rk. negativ, die NEISSER-SACHSsche jedoch positiv, so ist in der Praxis auf den positiven Ausfall dieser Rk. allein kein Urteil über die Provenienz des Blutes abzugeben, zumal da in der betreffenden Blutsg. ablenkende Substanzen vorhanden sein können, über deren Wesen und Bedeutung uns z. Z. noch jegliche Kenntnis fehlt. Auch erscheint es nötig, nicht nur die unter natürlichen Verhältnissen vorkommenden ablenkenden, sondern auch die an und für sich hämolytischen Substanzen weiterhin zu studieren. Die NEISSER-SACHSsche Methode ist sehr schwierig auszuführen und umständlich. (Klin. Jahrbuch 19. 42—51. Juni. Greifswald. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**A. Wassermann, Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Untersuchung von Menschen- und Tierblut.** Die Nachprüfungen wurden in Gemeinschaft mit **Albert Schütze** ausgeführt. Man ist mit Hilfe des Verf. imstande, die Herkunft einer Eiweißart spezifisch zu bestimmen. Das Verf. ist in dieser Hinsicht die empfindlichste bisher bekannte Methode und gestattet daher die Diagnose noch bei solchen geringen Eiweißmengen, bei denen die Präcipitierungsmethode keinen sicheren Schluß mehr zuläßt. Der die Erkennung der Blutart gestattende Ausschlag, welcher bei dem NEISSER-SACHSschen Verf. in der Aufg., bezw. Nichtaufg. einer Blutkörperchenaufschwemmung besteht, ist ein sehr sinnfälliger. Es kommen dabei nur diejenigen Proben in Betracht, in denen entweder eine vollkommene Hemmung oder Aufg. der vorhandenen Blutkörperchen eingetreten ist. Es ist notwendig, vollkommen steril zu arbeiten. Alle Röhrchen, welche Methämoglobinbildung anzeigen, sind auszuschalten, denn sie ist ein Zeichen, daß in den betreffenden Proben Bakterienwachstum eingetreten ist. — Das NEISSER-SACHSsche Verf. ist um vieles komplizierter, als die Präcipitierungsmethode, und weist deshalb auch mehr Fehlerquellen auf; es ist als eine Ergänzungsrk. zu letzterer zu betrachten und besonders in solchen Fällen, in welchen infolge des sehr geringen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials (sehr kleine Blutflecken) das Präcipitierungsverf. nur einen schwachen positiven Befund ergibt. Es empfiehlt sich daher, bei vorkommenden Unterss. an das bisherige Präcipitierungsverf. das NEISSER-SACHSsche anzuschließen. (Klin. Jahrbuch 19. 52—62. Juni. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.)

PROSKAUER.

**Schulz und Marx**, *Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut*. Das Verf. ist nur imstande, die Präzipitierungsmethode zu ergänzen, nicht zu verdrängen, weil sie einige Fehlerquellen in sich schließt. Nicht nur der n. menschliche Harn, sondern auch fremde Blutarten können durch Hemmung der Hämolyse die Ggw. von menschlichem Eiweiß, bezw. Blut vortäuschen, und zwar unter Umständen, in denen die Präzipitierungsmethode sicher die Abwesenheit von menschlichem Eiweiß anzeigt. Auch in den übrigen Punkten stimmen Vf. mit dem Urteile WASSERMANNs (vgl. vorstehend. Ref.) überein. (Klin. Jahrbuch 19. 63—68. Juni. Berlin. Unterrichtsinst. f. Staatsarzneikunde.)

PROSKAUER.

**M. Neisser u. H. Sachs**, *Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut* (vgl. vorstehende Referate). Vf. legen dar, daß die Ablenkungs- u. die Präcipitierungsmethode nicht wesensgleich sind, daß erstere die letztere an Schärfe übertrifft und daß sie absolut beweisend nur bei negativem Ausfall sind, also das Vorhandensein gewisser Blutarten mit absoluter Sicherheit auszuschließen, aber nicht zu beweisen erlauben. Sowohl das Ablenkungsverf., als auch das Präcipitierungsverf. sind zunächst in gleichem Maße spezifische. Letzteres ist eine willkommene Ergänzung des ersteren für die forensische Eiweißdifferenzierung; Irrtümer sind bei fehlerfreiem Arbeiten ausgeschlossen. (Klin. Jahrbuch 19. 69—90. Juni. Frankfurt a/M. Inst. f. experim. Therapie.)

PROSKAUER.

**W. Fahrion**, *Analyse und Chemie der Fette*. Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1125—34. 29/5. 1219—28. 5/6. [24/3.]

BLOCH.

**F. Bengen**, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Butter*. Nach kritischer Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur werden Verss. beschrieben, die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, um zu erfahren, in welchem Maße die bei direkter Best. des Gewichtsverlustes durch Trocknen erhaltenen Werte von den bei der indirekten Wasserbest. gewonnenen abweichen. Zu dem Zwecke wurde die Butter in einer Reibschale sorgfältig zu einer gleichartigen salbenartigen M. verrieben. Hiervon wurde in 2 Proben von je 6—8 g das W. im SOXHLETschen Trockenschrank wie üblich bestimmt (a), ferner wurden 2 Proben von je etwa 5 g in Bechergläsern von 100 ccm Inhalt im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (b), und endlich wurde in 2 Proben von je etwa 5 g das Wasser indirekt bestimmt durch Bestimmung des Fettes und der Summe: Casein + Milchzucker + Salze (c). Die Verss. ergaben, daß die nach a ermittelten Werte höher sind als die nach b gefundenen, und diese wieder höher als die Werte nach c; der Unterschied zwischen den Werten a und c ist meist annähernd 1%, in einem Falle 2,96%. Es beruht dies darauf, daß bei der direkten Best. auch andere Stoffe als W. (Glyceride niederer Fettsäuren) sich verflüchtigen, und daß gegenüber dem hierdurch bedingten Gewichtsverluste die gleichzeitig vor sich gehenden, gewichtsvermehrend wirkenden Oxydationsvorgänge zurücktreten. Hiernach empfiehlt sich die indirekte Best. des W. durch Berechnung aus dem Unterschied von 100 — (Fett + wasserfreiem Nichtfett); die hiernach gefundenen Werte dürften dem tatsächlichen Wassergehalte der Butter am nächsten kommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrge. u. Genußmittel 15. 587—94. 15/5. Stettin. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandfleischbeschau-stelle.)

RÜHLE.

**Jos. Hanuš u. Lad. Štekl**, *Die Äthylesterzahl, eine neue Konstante zum Nachweis des Cocosfettes*. Die Äthylesterzahl gibt an, wieviel ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH



erforderlich sind, um die in 100 ccm des wss. Destillates aus 5 g Fett vorhandenen Ester zu verseifen (vgl. HANUS, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 18; C. 1907. I. 845). Von sämtlichen von den Vf. geprüften Fetten und Ölen hat das Cocosfett die größte Äthylesterzahl (über 40), das Palmkernfett hat eine solche von etwa 25, das Butterfett von 7—14 und die übrigen Fette u. Öle (Schweineschmalz, Kakaobutter, Margarine) unter 3. Hiernach eignet sich die Äthylesterzahl besonders gut zum Nachweise einer Verfälschung von Schweineschmalz u. Kakaobutter mit Cocosfett, von dem ein Zusatz von 2% noch nachweisbar ist; weniger brauchbar ist sie für die Unters. von Butterfett, weil dessen Äthylesterzahl innerhalb so weiter Grenzen schwankt, daß erst ein Zusatz von 15% Cocosfett einigermaßen sicher nachweisbar ist. Die bereits früher (l. c.) gegebenen Vorschriften zur Best. der Äthylesterzahl, die genau einzuhalten sind, werden wiederholt mit der Abänderung, daß zum Verseifen der Ester des wss. Destillats 40 ccm alkoh.  $\frac{1}{3}$ -n. KOH und zum Zurücktitrieren  $\frac{1}{3}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -n. HCl verwendet werden. Die Umsetzung soll in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt vorgenommen werden, und der Destillationsaufsatz soll einkugelig (Durchmesser der Kugel etwa 3,5 cm) u. 15 cm hoch sein. Die Dest. geschieht am besten aus einem ROSEschen Metallbade. An der Äthylesterzahl beteiligen sich beim Cocosfett und Butterfett die Äthylester der Capryl- Caprin- und Laurinsäure; ein Unterschied besteht bei beiden Fetten nur in den Mengenverhältnissen, in denen diese Ester vorkommen, insbesondere in dem verschiedenen Gehalt beider Fette an Laurinsäure. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 577—87. 15/5. Prag. Lab. f. Nahrungsmittelchemie d. K. K. böhm. techn. Hochschule).

RÜHLE.

C. T. Bennett, *Pfirsichkernöl*. Verfälschung des Pfirsichkernöles mit Baumwollsamensöl läßt sich am schnellsten durch die HALPHENSche Rk. — Erhitzen mit gleichen Raumteilen Amylalkohol und einer 1%ig. Lag. von Schwefel in CS<sub>2</sub> — nachweisen. Arachis- oder Erdnußöl entdeckt man nach dem Verf. von RENARD, d. h. durch Abscheidung von Arachinsäure aus der Verseifungslauge des Öles. Die Jodzahl läßt sich nur zum Nachweise von Mohnöl heranziehen. (The Chemist and Druggist 72. 981. 27/6.)

HELLE.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes des Handelsparaffins*. Gegenüber SHUKOFF (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 112; C. 1908. I. 1909) betont Vf., daß er gar nicht behauptet habe (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 46; C. 1908. I. 1429), SHUKOFFs Arbeitsweise liefere andere Ergebnisse als seine eigene Methode. Er habe vielmehr nur zeigen wollen, daß in der Praxis durch zu langes Schütteln — der von SHUKOFF angegebene Punkt ist nicht immer ganz leicht zu treffen — unrichtige Ergebnisse erhalten werden können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 140. Juni.)

ROTH-Cöthen.

A. Frank-Kamenetzky, *Refraktometrische Kognakanalyse*. Angeregt durch die Erfolge der ACKERMANNschen (Ztschr. f. ges. Brauwesen 28. 33 u. 259; C. 1905. I. 1672) refraktometrischen Bieranalyse und eigene Unterss. an Brennereimaischen (Chem.-Ztg. 31. 791; C. 1907. II. 1022) und stärkehaltigen Rohmaterialien (Chem.-Ztg. 32. 157; C. 1908. I. 1332) hat Vf. auch ein Verf. zur refraktometrischen Kognakunters. ausgearbeitet und gibt die hierzu berechneten Tabellen an. Als Alkoholtabelle für Kognakdestillate kann die WAGNERSche („Tabellen zum Eintauchrefraktometer“, Sondershausen 1907) Alkoholtabelle dienen, die mit den mittels Pyknometer gewonnenen Werten für den Alkoholgehalt von Destillaten von Kognak meist gute Übereinstimmung zeigte. Nach Unters. mehrerer Kognakextrakte konnte zur Aufstellung einer Extraktabelle, die aus der Refraktion die Best. des Ge-

haltes (g in 100 ccm) wss. Lsgg. von Kognakextrakt gestattet und hierauf zur Berechnung einer Alkoholtabelle geschritten werden, die aus der Refraktion bei 17,5° u. der D. bei 15° eines Kognaks seinen Gehalt an A. erkennen läßt. Bei der Unters. eines Kognaks wird zunächst seine Dichte und Refraktion (R) bestimmt u. aus der Tabelle sein Gehalt an A. in Raum-% entnommen. Zur Ermittlung des Extraktgehaltes wird aus der WAGNERSchen Alkoholtabelle der diesem Alkoholgehalte entsprechende Refraktometerwert (r) entnommen; dann ist  $r_1 = (R-r) + 15$  die Refraktion des gesuchten Extraktes; der dieser entsprechende Extraktgehalt ist aus der Extraktabelle zu entnehmen. Die Zahl 15 entspricht der Refraktion des W. bei 17,5°. Dieses indirekte Verf. ist nur für Extraktbest. zulässig, nicht auch für A., wie die Unters. des Vf. über Brennereimaischen (l. c.) zeigen. Die Best. des A. aus dem Unterschiede der Refraktionen der alkoholhaltigen u. entgeisteten Fll., von RIEGLER (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 27.) für Wein und von WAGNER, SCHULTZE u. RÜB (Chem.-Ztg. 32. 297; C. 1908. I. 1498) allgemein empfohlen, ist unter allen Umständen zu verwerfen. Durch vergleichende Unters. von 25 teils reinen Kognaken mit Zuckerzusatz, teils Kognakverschnitten nach dem bisherigen und vom Vf. vorgeschlagenen Verf. wird die Brauchbarkeit des letzteren gezeigt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 185—94. 30/5. [29/4.] Weihenstephan. Brennereitechn. Inst. f. Bayern an der Kgl. Akad.) RÜHLE.

W. Macadie, *Eine schnelle und empfindliche Methode zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn*. Nach einer kurzen kritischen Besprechung der bekannten Methoden teilt Vf. die nähere Ausführung seines Verf. wie folgt mit: Ca. 10 ccm des umgeschüttelten, event. mit Essigsäure schwach angesäuerten Harns werden mit einer genügenden Menge gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. versetzt, 2 Min. zentrifugiert, die überstehende Fl. vom Sediment abgegossen, letzteres mit etwas W. geschüttelt, absetzen gelassen und vom W. befreit. Dann löst man das Sediment in 5—6 ccm einer Mischung aus 1 Tl. HCl (D. 1,16) u. 3 Tln. A. in dem Zentrifugengefäß und läßt 5—6 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) am Rande des Gefäßes einlaufen, so daß sich die S. im spitzen Ende desselben sammelt. Sind Gallenfarbstoffe vorhanden, so entstehen schnell in der Fl. vom spitzen Ende aus nach der Oberfläche zu eine Reihe von gefärbten Zonen, gelb, weinrot, blau, bläulichgrün, grün. Die Fl. darf dabei höchstens ganz leicht geschüttelt werden. Das ganze Verf. läßt sich mit Hilfe der Zentrifuge in 5 Min. ausführen. Die Anwesenheit von Urobilin, Blutfarbstoffen, Indican usw. stören nicht. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 686. 23/5.)

HEIDUSCHKA.

C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden: 1806—1906*. Entgegnung an O. LINDE (Apoth.-Ztg. 23. 266; C. 1908. I. 1801). (Pharmaz. Ztg. 53. 360—62. 2/5. [14/4.] Bonn.) BLOCH.

J. Marcusson, *Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl und Harzessenz*. Gelegentlich der Unters. einer als Terpentinöl bezeichneten Probe auf einen etwaigen Benzingealt wurden wesentlich verschiedene Ergebnisse (1,5 u. 18% Abscheidung) erzielt, je nachdem die Prüfung nach dem verbesserten BURTONSchen Salpetersäureverf. (bei  $-10^\circ$ ) oder nach dem neueren HERZFELDSchen Schwefelsäureverf. vorgenommen wurde. Es stellte sich heraus, daß die Probe nicht mit Bzn. versetzt war, sondern in der Hauptsache aus Harzessenz bestand. Vergleichsverss. mit reinen Harzessenzen ergaben nämlich beim Salpetersäureverf. nur geringe (1,5%) oder gar keine Abscheidung, während gemeinsam mit B. Eickmann ausgeführte Verss. nach dem Schwefelsäureverf. infolge des Eintritts von Sulfogruppen erhebliche Abscheidungen (13—20%) ergaben, und zwar um so größere, je stärker die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war. Somit ist das Schwefelsäureverf. zum Nachweis von Bzn.

in Harzessenz nicht geeignet, während beim Salpetersäureverf. geringe Abscheidungen aus der Harzessenz als solcher herrühren können. Sind die von 120—150° sd. Anteile der zu untersuchenden Probe in Anilin und in Essigsäureanhydrid in allen Verhältnissen l., so ist Bzn. in technisch belangreichen Mengen nicht vorhanden. — Ähnlich wie die Harzessenzen verhielten sich die sog. *deutschen Terpentinöle oder Kienöle*, die bei dem Schwefelsäureverf. 3,5—10% Abscheidung gaben, während sie bei dem Salpetersäureverf. völlig in Lsg. gingen. Da nun auch die *eigentlichen Terpentinöle* (amerikanisches und französisches) beim Schwefelsäureverf. 1—2% Abscheidung gaben, deren Menge bei Ggw. von Harzessenz oder Kienöl noch größer würde, so empfiehlt es sich, auch zur Prüfung der eigentlichen Terpentinöle auf Benzinge halt das Salpetersäureverf. (bei —10°) an Stelle des Schwefelsäureverf. heranzuziehen, obgleich es ebenfalls keine genauen Ergebnisse liefert. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 157—60. Mai.) HAHN.

### Technische Chemie.

**W. P. Jorissen**, *Über das Konservieren von Dampfkesseln durch „Ausgasen“*. Um außer Tätigkeit befindliche Dampfkessel vor dem Rosten zu schützen, verfährt man häufig in der Weise, daß man in dem geschlossenen Kessel Holzkohle verbrennen läßt und alsdann die Öffnungen des Kessels luftdicht abschließt. Einschlägige Verss. haben nun gezeigt, daß dies Verf. ganz unzweckmäßig ist, da immer noch beträchtliche Mengen O im Kessel zurückbleiben, und überdies das durch die Verbrennung der Holzkohle gebildete CO<sub>2</sub> das Rosten begünstigt. Viel empfehlenswerter ist es, CaCl<sub>2</sub> als inwendiges Trockenmittel zu verwenden. (Chemisch Weekblad 5. 364—66. 23/5. Helder.) HENLE.

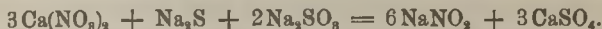
**B. Wigersma**, *Über das Konservieren von Dampfkesseln*. Noch empfehlenswerter, als einen Dampfkessel durch CaCl<sub>2</sub> trocken zu halten und so gegen das Rosten zu schützen, ist es, in denselben eine beträchtliche Menge Kalkmilch zu gießen und ihn dann ganz voll zu pumpen. (Chemisch Weekblad 5. 390. 30/5. Groningen.) HENLE.

**H. Bitter** und **E. Gottschlich**, *Über Anwendung chemischer Fällungsmittel bei der Sandfiltration, mit besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Schnellfilter*. Die Arbeit behandelt BITTERS *Permanganatverf.* zur Reinigung des Flußwassers (Nilwassers), das amerikanische Verf. (JEWELL-Filter) und die Leistungen der für die Trinkwasserversorgung Alexandriens geschaffenen JEWELLSchen Filteranlage. Die Resultate sind befriedigende gewesen. Für die Erzielung einer zur Filtration geeigneten Beschaffenheit des Rohwassers sind oft die in den Sedimentierbassins sich bildenden Algen hinderlich; diese Plage läßt sich ohne hygienische Bedenken durch Zusatz minimaler Mengen von CuSO<sub>4</sub> (1 : 300 000—1 000 000) beseitigen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 379—456. Kairo u. Alexandrien.) PROSK.

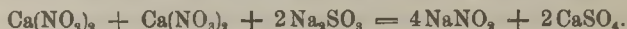
**Hugo Petersen**, *Zur Teilung der Gloverfunktion*. Erwiderung auf SCHMIDLS (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 249; C. 1908. I. 776) Urteil über des Vfs. Doppelring von Glover- und Gay-Lussac-Türmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1235—36. 5/6. [25/4.] Wilmersdorf b. Berlin.) BLOCH.

**Gilbert T. Morgan**, *Die Fabrikation des Natriumnitrits*. Nach einer Übersicht über die technischen Verf. zur Herst. von Natriumnitrit beschreibt Vf. einige Verss., welche vom *Calciumnitrat* ausgehen. Das Salz schm. beim Erhitzen im Kry-

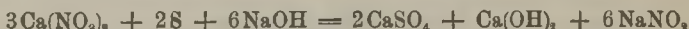
stallwasser, wird dann wieder fest, um schließlich wieder zu schm. Hält man das wasserfreie Salz längere Zeit im zähflüssigen Zustande, so verliert es Sauerstoff u. Stickoxyde unter gleichzeitiger B. von kleinen Mengen Calciumnitrit. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln wird die Ausbeute an Nitrit sehr gesteigert. Ein für die Isolierung des gebildeten *Natriumnitrits* sehr günstiges Verf. besteht in der Anwendung eines Gemisches von Natriumsulfid u. Natriumsulfit in dem Mengenverhältnis, das durch die Gleichung ausgedrückt wird:



Der Prozeß ergibt mehr als 60% Ausbeute. Ein ähnliches Resultat hat die Reduktion von Calciumnitrat durch Natriumsulfit nach Zusatz von Calciumnitrit:



Schließlich kann man auch das Calciumnitrat mit Schwefel u. Natriumhydroxyd zusammenschmelzen:



muß in diesem Falle aber die Lag. der Schmelze zur Abscheidung des Calciumhydroxyds mit Kohlensäure oder verd. Schwefelsäure behandeln. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 483—85. 30/5. [4/5.\*] London.)

FRANZ.

**Allerton S. Cushman** und **Prevost Hubbard**, *Die Extraktion von Kali aus Feldspatgesteinen*. Vff. besprechen eingehend das Problem der Gewinnung von Kali aus Muttergesteinen und die bisher nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. Die Ergebnisse werden in der folgenden Weise zusammengefaßt:

1. Bei der Einw. von W. auf fein gemahlene Feldspate wird das Kali zum Teil ausnutzbar. Durch Zusatz gewisser Substanzen, wie Ammoniumsalze, Kalk und Gips, wird diese Wrkg. gesteigert. — 2. Kali kann elektrolytisch bei Ggw. oder auch bei Abwesenheit von HF vollkommen extrahiert werden. Diese Methode ist aber der hohen Kosten wegen wahrscheinlich nicht technisch durchführbar. — 3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steht in bestimmten Beziehungen zu der Größe der Oberfläche. Diese Beziehungen wurden eingehend untersucht und die Ergebnisse in Diagrammen wiedergegeben. — 4. Die zahlreichen bisher empfohlenen Schmelzmethoden könnten mit Erfolg angewendet werden, wenn sie nicht zu hohe Kosten verursachen würden. — 5. Bei der Einw. von Kali oder Kaliverbb. auf die Silicate entstehen Reaktionsprodd., die möglicherweise für die Lösung des Problems verwertet werden. — 6. Das Gleiche gilt für die Zers. der Silicate mittels HF, eine Methode, die noch eingehendere Unterss. bedarf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 779—97. Mai. Office of Public Roads. U. S. Dept. Agr.)

ALEXANDER.

**Ph. Eyer**, *Emaillglasuren*. Berichte über die Fortschritte in der Zusammensetzung. (Chem.-Ztg. 32. 516—17. 27/5. Hannover.)

BLOCH.

**O. Mohr**, *Chemie der Gärungsgewerbe*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1307—15. 12/6. [21/4.])

BLOCH.

**J. Lewkowitsch**, *Die Umwandlung von Ölsäure in Kerzenmaterial*. II. (Forts. v. Journ. Soc. Chem. Ind. 16. 390; C. 97. II. 184.) Bericht über technische Verss. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 489—91. 30/5. [4/5.\*] London.)

FRANZ.

**W. Kurbatow**, *Über die Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur und die Bedeutung dieser Erscheinung für die Theorie der Farben und der Strahlung*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1521—43. — C. 1908. I. 327.)

v. ZAWIDZKI.

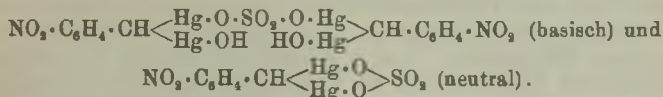
W. Bertelsmann, *Brennstoffe*. Bericht über die Fortschritte und die Verwertung im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 513—14. 27/5. 530—31. 30/5. 540—41. 3/6. Tegel b. Berlin.) BLOCH.

### Patente.

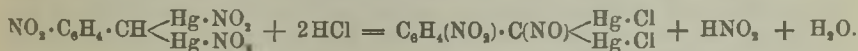
Kl. 12 o. Nr. 199147 vom 20/3. 1907. [10/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186881 vom 16/2. 1906; vgl. C. 1907. II. 1031.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldoxim*. Das Hauptpat. betrifft ein Verf. zur Darst. von o-Nitrobenzaldehyd aus der nach dem Verf. des Pat. 182218 (vgl. C. 1907. I. 1295) erhärtlichen Diquecksilberverb. des o-Nitrotoluols durch Oxydation mit salpetriger S. oder Salpetersäure. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man die Einw. der salpetrigen S. auf die genannte Quecksilberverb. bei gewöhnlicher oder etwas erniedrigter Temperatur und bei Ggw. starker Salzsäure vornimmt, eine sehr glatt verlaufende Rk. eintritt, welche zum o-Nitrobenzaldehyd, bezw. zu seinem Oxim führt. Man verfährt dabei zweckmäßig so, daß man zunächst das Dinitrit der Quecksilberverb. herstellt u. dieses unter Eiskühlung u. Rühren langsam in 20—25%ige Salzsäure einträgt. Die Diquecksilberverb. des o-Nitrotoluols hat nach neueren Unters. die Formel:  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle O$ ; sie bildet zwei Reihen von Salzen, welche ein, bezw. zwei Äquivalente S. enthalten u. als basische und neutrale Salze bezeichnet werden können. Die beiden Sulfate haben folgende Formeln:



Das erwähnte Dinitrit, welchem die Formel:  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} Hg \cdot NO_2 \\ Hg \cdot NO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$  zukommt, stellt man am besten in der Weise dar, daß man mit W. gut aufgeschlämmte Quecksilberbase mit einer Lsg. von 2 Molekulargewichten Natriumnitrit versetzt u. unter gutem Schütteln in einer verschlossenen Flasche 1 Molekulargewicht 10%ige Schwefelsäure langsam zutropfen läßt. Bei richtig geleiteter Operation tritt dabei freie salpetrige S. höchstens in Spuren auf. Das in k. W. kaum l. Dinitrit wird abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es gibt mit 25%ig. Salzsäure unter Entw. von Stickoxyd ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd u. o-Nitrobenzaldoxim, aus dem letzteres durch verd. Natronlauge herausgelöst wird:



Man kann entsprechend der letzten Gleichung auch fertiges o-Nitrobenzaldoxim durch salpetrige S. in o-Nitrobenzaldehyd überführen.

Kl. 12 o. Nr. 199249 vom 9/5. 1905. [18/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure*. Läßt man auf die Thiosalicylsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} COOH \\ SH \end{smallmatrix} \right\rangle$  (2)

*Chloressigsäure* einwirken, so kann man ohne jede Esterbildung die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* erhalten. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man auf das Dinatriumsalz der Thiosalicylsäure Salze der Chloressigsäure in wss. Lsg. bei gelinder Temperatur einwirken läßt. Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure ist in k. W. wl., in h. W. etwas leichter l. und krystallisiert aus der Lsg. in gelblichweißen Kryställchen, F. 213°. In A. und Aceton ist die S. ll., in Bzl. u. Lg. schwieriger.

**Kl. 12o. Nr. 199317** vom 11/12. 1906. [17/6. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung des Nitrosobenzylalkohols sowie von Anthranil.** Durch gleichzeitige Einw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Mitteln und Quecksilberoxyd auf o-Nitrotoluol entsteht in erster Reihe eine Quecksilberverb. des o-Nitrotoluols, welche auf 1 Mol. des o-Nitrotoluolrestes 1 Atom Quecksilber enthält. Bei fortgesetzter Rk. geht die gekennzeichnete Quecksilberverb. in eine andere über, welches auf 1 Mol. des o-Nitrotoluolrestes 2 Atome Quecksilber enthält. Es wurde nun gefunden, daß die Monoquecksilberverb. bei Behandlung mit Salzsäure eine eingreifende Umwandlung erleidet. Verwendet man konz. Salzsäure, so erhält man als Einwirkungsprod. eine Verb. von der Zus. des o-Nitrosobenzylalkohols, weiße Nadeln (aus Bzl.). Läßt man die Einw. verd. Salzsäure längere Zeit — mehrere Stunden — vor sich gehen, so verwandelt sich der o-Nitrosobenzylalkohol in *Anthranil*.

**Kl. 12o. Nr. 199318** vom 12/2. 1907. [17/6. 1908.]

**F. Ullmann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von aromatischen Polynitrohalogenverbindungen.** Das Verf. zur Darst. von aromatischen Polynitrohalogenverb. besteht darin, daß man Polynitrophenole oder -naphthole mit Arylsulfochloriden bei Ggw. von tertiären Basen behandelt. Aus *Pikrinsäure*, Pyridin und *Benzolsulfochlorid* entsteht *Pikrylchlorid*. Aus 2,4-Dinitro-1-naphthol Dimethylanilin und *p-Toluolsulfochlorid* erhält man bei 85° das 2,4-Dinitrochlor-naphthalin, gelbe, blau irisierende Blättchen (aus Eg.), F. 143°, l. in h. A., Bzl. und Eg., unl. in W.; es gibt mit Anilin 2,4-Dinitro-1-naphthylphenylamin, F. 182°. — 2,4-Dinitrophenol liefert beim Erhitzen mit o-Toluolsulfochlorid und Chinolin neben dem 2,4-Dinitrochlorbenzol geringe Mengen des Toluolsulfosäureesters von 2,4 Dinitrophenol.

**Kl. 12o. Nr. 199349** vom 11/10. 1906. [17/6. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Phenylthioglykol-o-carbonsäure und deren Salzen.** Das Verf. zur Herst. von Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder deren Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte und zweckmäßig neutralisierte *Anthranilsäure* mit l. Metallsulfiden oder Metallsulfhydraten umsetzt und das entstandene Prod. in derselben Lsg. mit chloressigsäuren Salzen in alkal. Lsg. in getrennter oder in ein und derselben Operation zur Rk. bringt.

**Kl. 12p. Nr. 199375** vom 1/2. 1907. [12/6. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen der Indigoreihe.** Es wurde gefunden, daß *Indigo* u. die übrigen Indigofarbstoffe sich mittels Eisen in neutraler oder schwach saurer Lsg. zu freiem *Indigoweiß* reduzieren lassen; hierbei ist es vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig, Überträger, wie z. B. geringe Mengen Zink oder Zink und Bisulfit, oder geringe Mengen anderer Metalle, wie Zinn oder Kupfer, welche als Überträger bekannt sind, zuzusetzen.

Kl. 17g. Nr. 199035 vom 6/3. 1906. [4/6. 1908].

**Rudolf Mewes**, Berlin, *Kühlverfahren, bezw. Gasverflüssigungsverfahren*. Das Kennzeichen dieses Verf. ist, daß man durch eine oder mehrere mittels Druckgas oder gespanntem Kaltdampf betriebene Strahldüsen durch eine Leitung hindurch angesaugte, geeignete Fl. zerstäuben und das so erhaltene kalte Gemisch aus entspannten Gasen, Dämpfen und zerstäubter, bezw. verdunsteter Fl. im Gegenstrom zum Druckgas oder gespanntem Kaltdampf und zur benutzten Zusatz- oder Zerstäuberflüssigkeit strömen läßt, so daß die Temp. der zuströmenden und der ausströmenden Mittel stetig sinkt und immer kälter werdendes gespanntes Mittel und Zerstäuberflüssigkeit wirksam wird. Dabei kann die Zerstäubung statt durch gespanntes Gas oder Kaltdampf auch durch Druckflüssigkeit oder ein Gemisch von Druckgas, bezw. Dampf und Druckflüssigkeit betrieben werden. Bei der *Verflüssigung von Luft* kann man beispielsweise als Zerstäuberflüssigkeit *Pentan* oder *Petroläther* und ähnliche Fl., auch f. Luft, benutzen. Dasselbe gilt bei der Verflüssigung der übrigen sogen. permanenten Gase oder Dämpfe. Will man das neue Verf. zur *Eiserzeugung* benutzen, so wählt man zweckmäßig als Zerstäuberflüssigkeit entweder eine nicht brennbare oder schwer entzündbare Fl. (wie *Chlorkohlenstoff*, *Äthylchlorid*, schwer brennbare Öle mit niedrigem Kp. oder E., ferner Salzsgg. mit niedrigem E. oder Flüssigkeitsgemische usw.), damit auch Laien gefahrlos damit arbeiten können. Zur Eisfabrikation würde sich z. B. ein Gemisch aus Chlorkohlenstoff und niedrig sd. KW-stoffverb. oder deren Derivaten eignen. Zur Durchführung des Gegenstroms wird man die Umkehr der Strömungsrichtung der gespannten Gase und der Zerstäuberflüssigkeit zweckmäßig bereits vor Eintritt in die Expansions- oder Zerstäuberdüse vornehmen, um den Verlust der Kühlwrkg. infolge der Reibung des immer noch mit beträchtlicher Geschwindigkeit strömenden Gemisches an der gehemmten Bahn der Umkehrvorrichtung zu vermeiden.

Kl. 18b. Nr. 198952 vom 6/2. 1907. [30/5. 1908].

**Eugen Assar Alexis Grönwall**, **Axel Rudolf Lindblad** und **Otto Stålhane**, Ludvika, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung, um Phosphor und andere Verunreinigungen aus Stahl oder Eisen in elektrischen Kontaktöfen zu entfernen*. Um in elektrischen Kontaktöfen sowohl dem Metall wie der Schlacke eine zum Entphosphoren oder zur Entfernung anderer Verunreinigungen als Phosphor passende Temp. erteilen zu können, wird die elektrische Energie während eines Zeitraumes hauptsächlich an die Metallmasse, während eines anderen Zeitraumes hauptsächlich an die Schlacke abgegeben. Diese abwechselnde Abgabe der elektrischen Energie an das Metall und an die Schlacke wird nun dadurch bewirkt, daß eine oder mehrere Zwischenwände oder bewegliche Teile von nichtleitender Masse zeitweilig so in den Ofenraum eingesetzt werden, daß der elektrische Strom oder ein wesentlicher Teil desselben dadurch gezwungen wird, durch einen größeren oder geringeren Teil der Schlackenschicht hindurchzugehen. Die zeitweilige Abgabe der elektrischen Energie an das Metallbad und an die Schlacke kann auch dadurch bewirkt werden, daß der Ofenboden zeitweise so gegen die Wagerechte geneigt wird, daß die Verb. zwischen verschiedenen Teilen des Metallbades dabei unterbrochen, jedoch durch die Schlackendecke beibehalten wird. Zur Erreichung des gleichen Zweckes kann auch die Metallmasse in bekannter Weise durch Zwischenwände in zwei oder mehrere Metallbäder mit gemeinsamer Schlackendecke geteilt werden. Diese Metallbäder werden sodann entweder direkt oder durch Kontakte u. Verbindungsleitungen mit der Stromquelle u. untereinander in solcher Weise elektrisch verbunden, daß durch Unterbrechung einer oder mehrerer dieser Verbindungsleitungen oder der direkten Verb. zwischen den verschiedenen Metallbädern der Strom gezwungen werden kann, frei von dem einen Bade nach dem anderen durch

die Schlackendecke zu gehen, während, wenn diese Verbindungsleitungen, bezw. direkten Verbb. nicht unterbrochen sind, der Strom hauptsächlich durch das Metall geht.

**Kl. 18b. Nr. 198953** vom 21/7. 1907. [2/6. 1908].

**Otto Maszenez**, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von schiedbarem Eisen aus Roheisen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalt mittels vereinigten basischen Windfrisch- und Herdfrischverfahrens.* Um bei diesem kombinierten Verf. zur Herst. von schiedbarem Eisen aus Roheisen mit mehr als 1 vom Hundert Silicium und mehr als 1 vom Hundert Phosphor, bei welchem das Roheisen zuerst in der basisch ausgekleideten Birne mit Zusätzen von basischen Körpern (wie Kalk, Eisenoxyden) in der Menge und Zusammensetzung verblasen wird, daß diese Zusätze mit der durch Oxydation des im Metallbade enthaltenen Siliciums entstehenden Kieselsäure eine leichtflüssige, stark saure Schlacke bilden, diese Schlacke unmittelbar nach geschriebener Oxydation des Siliciums aus der Birne entfernt und darauf nach Zusatz von Kalk zur Oxydation des Phosphors geschritten wird, eine möglichst phosphorreiche Schlacke zu erhalten, wird nun nach Abgießen der sauren Schlacke nur etwa  $\frac{2}{3}$  der Kalkmenge, welche erforderlich wäre, um den gesamten, im Bade enthaltenen Phosphor in Form vierbasischen Kalkphosphats zu binden, zugesetzt u. nur so lange weiter geblasen, bis der größte Teil des vorhandenen Phosphors oxydiert ist. Hierauf führt man nach Abgießen der entstandenen phosphorsäurereichen Schlacke das Metall in fl. Zustande in einen basisch ausgekleideten Herdfrischofen über, entphosphort darin unter Anwendung von basischen Zusätzen weiter und desoxydiert u. rückkohlt es sodann in gewohnter Weise. Dabei kann man zweckmäßig das bis zur Oxydation des größten Teils des vorhandenen Phosphors vorgeblasene Metall, also nachdem es die Birne verlassen hat, einer Rückkohlung mittels festen Kohlenstoffs unterziehen, zum Zwecke der Erniedrigung seines F. u. Herbeiführung eines Kochvorganges während seiner Weiterbehandlung im Herdfrischofen, wodurch die Entphosphorung im Herdofen wesentlich beschleunigt wird.

**Kl. 21b. Nr. 199250** vom 11/7. 1906. [3/6. 1908].

**Ernst Waldemar Jungner**, Kneippbad b. Norrköping, Schweden, *Mit Kohle als Lösungselektrode und Luft als Depolarisator betriebenes galvanisches Element.* Bei diesem mit Kohle als Lösungselektrode und Luft als Depolarisator betriebenen galvanischen Element wird nun die galvanische Verbrennung des Kohlenstoffs auf k. Wege mittels des Sauerstoffs der Luft wesentlich dadurch gefördert, daß als Elektrolyt an Stelle der bisher benutzten, verd., erwärmte Schwefelsäure von mindestens 50%  $H_2SO_4$  benutzt wird. Für dieses Element geeignete poröse positive Polelektroden oder Träger der wirksamen M. werden dadurch erhalten, daß fein zerkleinerter, gegebenenfalls noch mit anderen Stoffen (Magnesiumsilicat) gemischter, schwer oxydierbarer Graphit gepreßt u. das Preßstück mit Lochungen zum Zweck der Durchleitung von atmosphärischer Luft versehen wird. Als Zusatz zu den Elektrolyten, welcher zu gleicher Zeit zur Übertragung der Depolarisation dient u. Sauerstoff ansaugt u. abgibt, können entweder stickstoff-sauerstoffhaltige Gase, wie z. B. NO,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ , verwendet werden, oder auch Chlorverbb. solcher Gase. Solche Verbb. binden, wie bekannt, konz. Schwefelsäure auf chemischem Wege. Auch Sulfate solcher Metalle, welche mehr als eine Oxydstufe bilden können, wie z. B. Mangan-, Chrom-, Kupfer-, Eisen-, Quecksilbersulfate können angewendet werden. Die Stickstoffgase können durch Einleiten in die S. hinzugesetzt werden; die Salze aber können in geeigneter Weise dadurch erhalten werden, daß das betreffende Metall oder Metalloxyd in der S. gelöst wird. Bezüglich der Gestaltung des galvanischen Elements selbst wird auf die Patentschrift verwiesen.



**Kl. 21b. Nr. 199590** vom 6/7. 1906. [11/6. 1908].

**Albert Rioks**, Groß-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische Bleisammler unter Verwendung von auf elektrolytischem Wege in Gestalt feiner Blättchen gewonnenem Material*. Es ist bereits eine Paste für Sammler bekannt, die aus elektrolytisch niedergeschlagenem, feinst pulverisiertem und dann geröstetem Blei mit einem Zusatz von Essigsäure besteht (franz. Pat. 328 151). Essigsäure greift aber den Masseträger sehr an und die fein pulverisierte M. zeigt bei Verwendung als negative Polelektrode eine starke Neigung zum Sintern, wobei allmählich die Porosität zum erheblichen Teil verloren geht, ein Übelstand, den nach dem franz. Pat. 321 248 aus kleinen Krystallen bestehende Bleimasse nicht aufweist. Demgemäß wird nun das auf elektrolytischem Wege gewonnene blättrige Blei nicht fein pulverisiert, sondern derart, z. B. durch Sieben, zubereitet, daß die M. zwar fein verteilt ist, aber ein krystallinisches Gefüge behält, worauf es mit einem die Reaktionsfähigkeit erhöhenden, die metallischen Masseträger aber nicht angreifenden Stoff, z. B. Quecksilbersulfat in ganz geringen Mengen ( $\frac{1}{2}$ —1% bei Platten für langsame u. 3—4% bei solchen für schnelle Entladung) versetzt wird.

**Kl. 22a. Nr. 198708** vom 3/2. 1907. [2/6. 1908].

**Basler Chemische Fabrik**, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Pyrazolonreihe*. Gelbe Farbstoffe der Pyrazolonreihe, welche Tartrazin an Löslichkeit übertreffen sollen, werden bereits nach Patenten 193 141 u. 193 142 (vgl. C. 1908. I. 503) beim Kombinieren der Diazoverbb.: 1. der Homologen der o-Anilinsulfosäure, 2. der Chlorsubstitutionsprodd. der o-Anilinsulfosäure und deren Homologen mit 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure sowie mit 1-p-Sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure erhalten; einen lichtechten Farbstoff dieser Reihe von gelberer Nuance als Naphtholgelb S. erhält man nun beim Kondensieren der Chlorphenylhydrazinsulfosäure (Cl: NH—NH<sub>2</sub>: SO<sub>3</sub>H = 1 : 2 : 4) mit Dioxycweinsäure. Dieser Farbstoff kann auch vermittels des Oxalessigester dargestellt werden, indem Oxalessigester zunächst mit der genannten Chlorphenylhydrazinsulfosäure zu dem entsprechenden Pyrazolonderivat kondensiert wird u. dieses mit der Diazoverb. der Chlormetanilsäure (Cl: NH<sub>2</sub>: SO<sub>3</sub>H = 1 : 2 : 4) kombiniert wird.

**Kl. 22a. Nr. 198908** vom 7/1. 1905. [29/5. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz.

Patentanm. vom 16/7. 1904 gewährt.)

**Georg Nuth**, Villememble, **Hans Hold** u. **Henri Ruegg**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. Zur Darst. dieser Monoazofarbstoffe dienen die in W. II.  $\alpha$ -Sulfosäuren des Mono- $\alpha$ - und Mono- $\beta$ -naphthylbenzidins in Verb. mit Phenolen, Naphtholen, Aminophenolen, Aminonaphtholen u. deren Sulfo- bzw. Carbonsäuren; die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade in satten Nuancen u. egalisieren gut. Die Ausfärbungen sind säure- u. alkaliecht u. zeichnen sich durch gute Lichtechtheit, namentlich aber durch ihre Walkechtheit aus. Durch diese erhebliche Walkechtheit der Ausfärbungen unterscheiden sich die Farbstoffe vorteilhaft von den nach der französischen Patentschrift 333 212 aus den wl. Sulfosäuren der mononaphthylierten Benzidine erhaltenen Monoazofarbstoffen.

**Kl. 22a. Nr. 199080** vom 13/7. 1904. [5/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172 168 vom 8/5. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 186 988; C. 1907. II. 1569)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich in dem Verf. das Hauptpat. die Dioxynaphthalin- bzw. Aminonaphthol-

disulfosäuren durch ihre Substitutionsprodd., wie z. B. die entsprechenden Glycin-, Alkyl- und Arylderivate (*Glycin der 1,8-Aminonaphthol 3,6-disulfosäure, 1-Äthylamino-8-naphthol 3,6-disulfosäure, Äthylchromotropsäure* etc.) ersetzen lassen. Man gelangt so zu neuen Farbstoffen, die die wertvollen Eigenschaften der Farbstoffe des Hauptpatentes besitzen, sich von diesen aber noch durch eine Verschiebung der Nuance nach Tiefgrün u. eine bessere Lichtechtheit unterscheiden.

**Kl. 22a. Nr. 199175** vom 11/4. 1907. [3/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198102 vom 11/12. 1906; vgl. C. 1908. II. 1864.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.** Dieselben Farbstoffe wie nach dem Hauptpat. werden nun erhalten, wenn man die diazotierten *1,8-Aminonaphtholsulfosäuren* durch ihre *Schwefligsäureester*, wie solche bereits im Pat. 120690 (vgl. C. 1901. I 1395.) zur Darst. von Mono- u. Disazofarbstoffen verwendet sind, ersetzt und aus den resultierenden Disazofarbstoffen den Schwefligsäurerest abspaltet. Doch kann man auch den Schwefligsäurerest bereits aus den durch Kupplung mit den Mittelkomponenten erhaltenen Zwischenprodd. abspalten und letztere hierauf nach dem Verf. des Hauptpat. mit den Endkomponenten vereinigen. Diese Variationen des Verf. des Hauptpat. bieten den Vorteil, daß durch die Inaktivierung der Hydroxylgruppe in den Diazonaphtholsulfosäuren Nebenreaktionen bei der Kupplung mit den Mittelkomponenten leichter vermieden werden können. Bemerkenswert ist, daß es auf diesem Wege auch leicht gelingt, an Stelle der *1,8-Aminonaphtholsulfosäuren* das *1,8-Aminonaphthol* selbst unter Erzeugung ebenfalls sehr wertvoller analoger Diazofarbstoffe zu verwerten.

**Kl. 22b. Nr. 198909** vom 28/5. 1907. [1/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C. 1907. II. 2009.)

**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß an Stelle der beiden dort benutzten Aldehyde sich auch der *o-Chlorbenzaldehyd* und eine große Anzahl von *m-* und *p-*Substitutionsprodukten des *o-Sulfo-* und des *o-Chlorbenzaldehyds* verwenden lassen. Der Patentanspruch nennt von diesen die folgenden: *2,4-Disulfobenzaldehyd, 2,5-Disulfobenzaldehyd, 2,4-Disulfo 3-methylbenzaldehyd* (franz. Zus.-Pat. 320621), *2,4-Disulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-4-nitrobenzaldehyd, 2-Sulfo-5-nitrobenzaldehyd, 2 Sulfo-4-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2 Sulfo-4-chlor-5-methylbenzaldehyd, 2-Chlor-4 sulfobenzaldehyd, 2-Chlor-4 nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 2,5-Dichlorbenzaldehyd, 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd.* Von diesen sind die folgenden noch nicht dargestellt, bezw. beschrieben.

*2,4-Disulfo-5-chlorbenzaldehyd*, dargestellt aus *2,4,5-Trichlorbenzaldehyd* mit Natriumsulfit unter Druck; farbloses, sll. *Natriumsalz*, das auch aus konz. Lsg. nicht aussalzb. ist; mit *Phenylhydrazin* liefert er eine hellgelbe, ll. *Hydrazonverbindung*. — *2-Sulfo-4chlor-5-methylbenzaldehyd*, dargestellt aus *4-Chlor-6-sulfo-m-xylol* durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure. Daß die zur Sulfogruppe orthoständige Methylgruppe in die Aldehydgruppe verwandelt ist, beweist das färberische Verhalten, die Nuance und die Alkalibeständigkeit des Farbstoffs aus *o-Kresotinsäure*. Das *Natriumsalz* dieses Aldehyds läßt sich aus der konz. wss. Lsg. mit Kochsalz als fein krystallinischer, farbloser Nd. aussalzen. Mit *Phenylhydrazin* entsteht ein hellgelbes, flockiges, swl. *Hydrazon*. — *2-Chlor-4-sulfobenzaldehyd*, nach der gleichen Methode aus *2-Chlor-4-toluolsulfosäure* dargestellt; farblose, glänzende Krystallnadeln, durch Aussalzen aus der konz. Lsg.

des Natriumsalzes. Das *Phenylhydrazon* ist ebenfalls gelb und swl. — 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd, dargestellt durch Nitrieren des 2,4-Dichlorbenzaldehyds mit Salpeterschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lsg., aus h. Lg., warzenförmige, fast farblose Krystalle, F. 74–75°, unl. in W., ll. in A., Bzl., wl. in k. Lg. Das *Phenylhydrazon* fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoh. Aldehydlsg. langsam in Form gelber, glänzender Nadeln aus. — Während der Unterschied in der Nuance der chromierten Färbungen mittels Farbstoffen aus o-Sulfobenzaldehyd einerseits und o-Chlorbenzaldehyd andererseits sehr stark ist, üben die zum o-Substituenten neu hinzutretenden Substituenten in diesen Aldehyden auf die Nuance der daraus erhältlichen Farbstoffe einen viel geringeren Einfluß aus. Eine Chlor- oder eine Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zum Methankohlenstoff verändern am stärksten den Ton der chromierten Färbung nach dem blauen Teil des Spektrums hin. Eine Sulfogruppe ist für die Brauchbarkeit des Farbstoffs auf Wolle und im Baumwolldruck nicht unbedingt erforderlich, denn es fixieren und chromieren sich ebensogut auch die wasserunlöslichen, aus nicht sulfurierten Aldehyden dargestellten Farbstoffe. Der o-Chlorbenzaldehyd ist also ebenso brauchbar wie seine nicht sulfurierten Derivate. Bei Ausübung des Verf. braucht der Leukokörper nicht isoliert zu werden, sondern man kann Kondensation und Oxydation in derselben konz. schwefelsauren Lsg. vornehmen. In ihrem färberischen Verhalten gegen Wolle unterscheiden sich die Farbstoffderivate aus o-Sulfobenzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd dadurch, daß letztere die Wolle in saurem Bad direkt nur ganz schwach anfärben, während die o-Sulfobenzaldehydderivate meistens intensive direkte Färbungen geben. Sodann zeigen die chromierten Färbungen der Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd eine erhöhte Echtheit gegen Alkalien.

**Kl. 22<sup>e</sup>. Nr. 198816** vom 26/5. 1907. [29/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. C. 1908, I. 1014 u. früheres Zus.-Pat. 195085, ebenda 1230.)

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monochlormonobromindigo*. In analoger Weise wie nach dem Verf. des früheren Zus. Pat. 195085 gelangt man auch zu den gemischten Dihalogenderivaten, d. h. zu Monochlormonobromsubstitutionsprodd. des Indigos durch Bromieren der bekannten, durch Chlorieren von Indigo erhältlichen *Monochlorindigoderivate* mittels 2 Atomen Brom in Ggw. von Nitrobenzol als indifferentes Lösungs-, bezw. Suspensionsmittel. Gegenüber dem durch das britische Pat. 11022/01 bekannt gewordenen Verf. zur Herst. solcher gemischten Monochlormonobromderivate des Indigos durch Behandeln von Monochlorindigo mit Brom bei niederer Temperatur und in Ggw. von Eg. oder Schwefelkohlenstoff besitzt das vorliegende Verf. den wesentlichen Vorteil, unter Verwendung der theoretisch erforderlichen Menge von 2 Atomen Brom in glattem und quantitativem Reaktionsverlauf reine Chlorbromderivate zu liefern. Der so als blaues Kristallpulver erhaltene Monobrommonochlorindigo löst sich in konz. Schwefelsäure hellgrün, beim Stehen blautichiggrün; rauchende Schwefelsäure löst blau, in A. u. Bzl. ist er auch in der Wärme nahezu unl., zl. l. dagegen in warmem Anilin grünlichblau, sowie in Nitrobenzol reinblau. Beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, namentlich Natronlauge u. Natriumhydro-sulfit, wird eine klare hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher ungebeizte Baumwolle in lebhaften, rotstichigblauen Nuancen von vorzüglicher Waschechtheit sowie guter Chlor- u. Lichtechtheit angefärbt wird.

**Kl. 22<sup>e</sup>. Nr. 198864** vom 18/1. 1906. [10/6. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh.**, *Verfahren zur Herstellung roter Farbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der den Patenten 177345

und 177346 (vgl. C. 1906. II. 1887 u. 1888) analogen Behandlung von solchen *paradisubstituierten Derivaten der Phenylthioglykolsäure*, welche keine freie Hydroxylgruppe, aber mindestens ein Halogenatom, und zwar in *m*-Stellung zur schwefelhaltigen Seitenkette besitzen, mit Schwefelsäure wohl Farbstoffbildung, aber keine Sulfierung der entstandenen Farbstoffe erfolgt; als Resultat des Verf. werden in W. unl. Farbstoffe erhalten, welche Substitutionsprodd. des in Patent 194237 (vgl. C. 1908 I. 1116) beschriebenen Farbstoffs darstellen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Prodd. zeigen bei etwa gleichen physikalischen Eigenschaften ein ähnliches Verhalten wie der Farbstoff des Pat. 194237. Die mit diesen Farbstoffen erzielten Färbungen sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. So erzeugt das aus *p*-Dichlorphenylthioglykolsäure (erhältlich durch Zersetzen des Einwirkungsprod. von *p*-Dichloridiazobenzol auf Thioglykolsäure in schwach alkal. Lsg.) erzeugte Prod. auf Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade blaurote Nuancen von großer Reinheit. Auch zum Färben von Wolle läßt sich der Farbstoff verwenden. Ähnlich verhält sich das Produkt aus *m*-Chlor-*o*-methoxyphenylthioglykolsäure (dargestellt aus  $C_6H_3NH_2$ ,  $OCH_3$ , Cl; 1, 2, 5 wie vorstehend). Wird an Stelle von Monohydrat rauchende Schwefelsäure verwendet, so tritt Sulfierung des entstandenen Farbstoffs ein. Vollführt man aber die Kondensation in diesem Falle unter Kühlung, so kann man auch hier den unsulfierten Farbstoff isolieren.

### Bibliographie.

- Cooperativa farmaceutica**, „Medicamenta“, Guida teoretico-pratica per sanitari. Milano 1908. kl. 8. XXIII e 1806 pg.
- Fournier d'Albe, E. E.**, Die Elektronentheorie. Gemeinverständliche Einführung in die moderne Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Autorisierte Übersetzung von J. Herweg. Leipzig 1908. 8. VII u. 332 SS. mit 35 Figuren. Mark 4,80.
- Hjelt, E., BERZELIUS — LIEBIG — DUMAS**; ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832 bis 1840. Stuttgart 1908. gr. 8. 36 SS. mit 1 Abbildung. Mark 1,20.
- Jahrbuch der Organischen Chemie**, bearbeitet von J. Schmidt. Jahrgang I: Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1907. Stuttgart 1908. gr. 8. XX und 392 SS. Mark 12.
- Kellhack, K.**, Lehrbuch der praktischen Geologie. Arbeits- und Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Geologie, Mineralogie und Paläontologie. 2., völlig Neubearbeitete Auflage. Stuttgart 1908. gr. 8. XVI und 841 SS. mit 2 kolorierten Tafeln und 348 Figuren. Mark 20.
- Krische, P.**, Die Verwertung des Kalis in Industrie und Landwirtschaft. Halle 1908. 8. mit 1 Karte und 16 Figuren. Mark 5,70.
- Lach, B.**, Die Stearinfabrikation. Halle 1908. gr. 8 mit 79 Figuren. Mark 6,40.
- Maercker, M.**, Handbuch der Spiritusfabrikation. 9., vollständig Neubearbeitete Auflage, herausgegeben von M. Delbrück. Berlin 1908. gr. 8. mit 2 Tafeln 284 Figuren. Leinenband. Mark 28.
- Merck, E.**, Chemical Reagents, their Purity and Tests. New and improved text based on and replacing the latest edition of KRAUCHS „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Einheit“. New-York 1907. 8. cloth. Mark 10.