Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 25. 24. Juni.

Apparate.

W. G. Llewellyn, *Apparat für Sublimation.* Ein einfacher App. zur Ausführung von Sublimationen läßt sich bequem herstellen, indem man aus einem Reagensglas, das eben in ein zweites hineinpaßt, den Boden abschneidet. Die zu sublimierende Substanz wird in das weitere Reagensrohr gegeben und kondensiert sich beim Erhitzen in dem eingeschobenen Rohr ohne Boden. Dies wird dann herausgezogen u. das Sublimat abgekratzt. Das obere Ende des App. wird durch einen losen Glaswollestopfen verschlossen, damit keine Dämpfe entweichen. (Chem. News **97**. 198. 24/4.) POSNER.

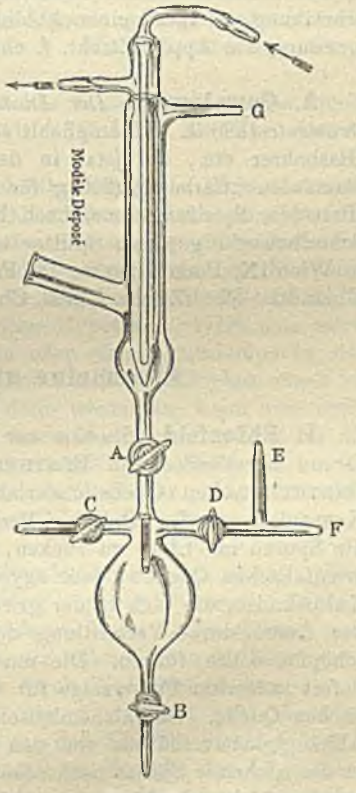


Fig. 59.

Henri Vigreux, *Apparat zum Auffangen der Destillationsanteile im Vakuum.* Dieser App. (Fig. 59) besitzt vor ähnlichen Konstruktionen den Vorzug, einen Kühler in sich zu schließen, ein Fraktionieren im Vakuum zu gestatten, ohne die Pumpen abstellen zu müssen, u. das Verarbeiten sowohl geringer, als auch sehr großer Mengen von Substanz zu ermöglichen. Der App. besteht aus einem an seinem unteren Ende erweiterten Zylinder, der durch den Hahn *A* mit einem kugelförmigen Gefäß mit 3 Hähnen, *B*, *C*, *D*, in Verb. steht. Der Hahn *C* dient zum Einlassen von Luft. Der obere Zylinder enthält einen sehr wirksamen Rückflußkühler. Der App. kann mit einer oder zwei Pumpen verbunden werden; kann nur eine Pumpe benutzt werden, so verbindet man *E* u. *G* durch einen Kautschukschlauch und hängt die Pumpe an *F* an. In diesem Falle tritt, nachdem man die in der Kugel befindliche Fraktion entfernt hat, eine kurze Unterbrechung der Dest. beim Wiederöffnen des Hahnes *D* ein. Der letztere Übelstand wird dadurch vermieden, daß man *F* u. *G* mit je einer Pumpe verbindet. Handelt es sich um die Destillation geringer Mengen, so kann man mit nur einer Pumpe 3 Fraktionen auffangen, ohne die Dest. zu unterbrechen, indem man *B* mit einem kleinen Kolben verbindet, in diesem die erste, in der Kugel die zweite u. im Zylinder die dritte Fraktion auffängt. Zu beziehen ist der App. von LEUNE, Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 479—81. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Michel Jegunow, *Apparate für Diffusion in festen Medien.* (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 954; **143**. 882; C. **1906**. I. 1862; **1907**. I. 397.) Vf. beschreibt einige Anordnungen („*Diffusographen*") zur Erleichterung der Messungen und ihren Gebrauch. Hat man für die zu studierende Substanz ein geeignetes Reagens (z. B. $CuSO_4$ und $FeCy_6K_4$), so benutzt man ein flaches, vierseitiges Prisma aus Spiegelglasplatten (für Diffusionsmessungen nach zwei linearen Dimensionen einen flachen Winkel, nach drei einen Konus), mit Gelatine gefüllt, dessen unteres, offenes Ende $^1/_2$—1 cm in die zu untersuchende Lsg. eintaucht, während das Reagens durch eine oben angebrachte Öffnung eintritt. Hat man kein Reagens, welches diffundieren kann, benutzt man aufeinander gesetzte, mit Guttaperchalsg. abgedichtete Ringe, trennt diese nach Beendigung des Vers. mit einem feinen Haar und prüft den wss. Auszug der einzelnen Abschnitte. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 350 bis 359. 15/4.) Groschuff.

Johann Plesch, *Chromophotometer, ein Apparat zur Bestimmung der Farbenkonzentrationen und des Mischungsverhältnisses mehrerer Farben.* Eingehende Beschreibung, an Hand einer Abbildung, der Konstruktion, Wirkungsweise und Verwendung des App. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 216—18. 1/5.) Rühle.

A. Gawalowski, *Der Diamant im Dienste der chemisch-physikalischen Instrumententechnik.* Vf. empfiehlt statt der teuren Diamanten für *Skalenteilungen*, als Glasbohrer etc., die jetzt in den Handel kommenden und nicht teuren Bohrdiamanten „Carbons" (200 g für 25—110 Mark), welche durch Ausglühen in der Hitze (der Spiritusflamme) noch besser in Härte und Schreibfähigkeit werden; für Schreibzwecke genügen Splitter von 2—3 mg. Bezugsquelle: J. Urbanek & Cie. in Wien IX, Porzellangasse 18, Frankfurt a. M. B. Bergerstr. 253 und Berlin W 15, Uhlandstr. 52. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 303—5. Mai. Raitz b. Brünn.) Dittrich.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Ehrenfeld, *Studien zur Quellengeschichte der Chemie.* Vf. versucht, auf Grund der Werke von Berthelot und Praphulla Chandra Ray und des Berthelotschen Quellenmaterials zur Geschichte der Chemie die wichtigsten Kenntnisse aus der Alchemie Persiens, Indiens und Chinas zu kennzeichnen, und die Spuren ins Licht zu rücken, welche von diesen Kenntnissen aus zu den altorientalischen Quellen, dem ägyptischen, babylonischen und israelitisch-jüdischen Kulturkreise, die sich in der griechisch-alexandrinischen Alchemie vereinigen, und aus denen durch Vermittlung der Syrier und Araber das christliche Abendland schöpfen sollte, führen. Die nur bruchstückweise auftretende persische Tradition liefert immerhin Fingerzeige für die ehemalige Existenz einer ursprünglichen persischen Quelle. Das alchemistische Wissen der Hindus läßt ein starkes geistiges Abhängigkeitsverhältnis von den syro-arabischen Errungenschaften erkennen, das in der Alchemie Chinas noch schärfer ausgeprägte Formen annimmt. (Mitteilungen zur Geschichte d. Medizin u. d. Naturwissenschaften Nr. 26. VII. Bd. Nr. 2. 1908. Sep. v. Vf. Brünn. Deutsche techn. Hochschule.) Busch.

Aldo Mieli, *Über eine neue Definition des Elementes.* Die übliche Definition des Elementes, die auf Boyle zurückgeht, hat Mängel. Sie setzt als Dogma die Existenz solcher, mit keinem Mittel aufspaltbarer Elemente voraus, und sie grenzt keine Gruppe von Substanzen, die durch innere charakteristische Eigenschaften

charakterisiert ist, ab. Nach der Entdeckung der radioaktiven Erscheinungen hat sich die Unhaltbarkeit der gewöhnlichen Definition ergeben. Man darf keinen Unterschied machen zwischen den gewöhnlichen Rkk., für die die alte Definition weiter gilt, u. Rkk. mit radioaktiven Körpern, wo sie nicht gilt. Der Vf. weist auf seine früheren Publikationen hin (S. 435) und charakterisiert seine Art des Vorgehens. Die Definition des Elementes wird kurz abgeleitet und erklärt. — In jenem Referat muß es heißen: Betrachtet man all die unendlichen, möglichen physikalischen Bedingungen, so könnte man schließlich auf ein einziges Element geführt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 374—78. 15/3.)
W. A. Roth-Greifswald.

Aldo Mieli, *Nochmals zu einer neuen Definition des Elementes* (*Antwort auf einen möglichen Einwurf*). (Cf. vorst. Ref.) Eine Substanz Z möge in einem gegebenen Felde in die vier Substanzen M, N, P, Q zerfallen; außerdem mögen die 4 Verbb. MN u. PQ, MP u. NQ existieren. Wenn es nun ein Feld gibt, in dem Z in MN u. PQ, ein anderes, in dem Z in MP und NQ zerfällt, so könnte man eine Substanz durch zwei verschiedene Gruppen von „Elementen" aufbauen. Doch liegt darin kein Einwand gegen die Definition des Vf., wie theoretisch und an Beispielen aus der organischen und anorganischen Chemie gezeigt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 420—24. 5/4.) W. A. Roth-Greifswald.

Wladimir Dolgolenko, *Über die untere kritische Löslichkeitstemperatur zweier Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 499—511. — C. **1908**. I. 322.) Jost.

Eugene Bloch, *Über die Ionisation der Luft durch ultraviolettes Licht.* Lenard hat festgestellt (Ann. der Physik [4] **1**. 486. **3**. 298), daß bei der Ionisation von Luft durch *ultraviolettes Licht* leicht bewegliche negative und träge positive Ionen entstehen. Er nimmt an, daß die in der Luft vorhandenen Partikelchen der Sitz eines photoelektrischen Effektes sind und sich infolge der Abgabe negativer Ionen selbst positiv aufladen. Die Verss. des Vfs. bestätigen diese Hypothese. Wirft man ultraviolettes Licht eines starken Aluminiumsfunkens oder einer Quarzlampe in eine geschlossene Kammer, so verschwindet die anfänglich starke Leitfähigkeit rasch bis auf einen geringen Wert, und dieser steigt nur dann wieder an, wenn man unfiltrierte frische Luft in die Kammer hineinläßt. Auch in strömender Luft ist die Leitfähigkeit nur beträchtlich, wenn die Luft vorher nicht durch Watte filtriert ist. Daraus folgt, daß das Licht auf die Staubteilchen der Luft den photoelektrischen Effekt ausübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 892—93. [27/4.].) Sackur.

A. Byk, *Zur thermodynamischen und elektrochemischen Berechnung photochemischer Reaktionen.* (Vgl. S. 105.) Zur Ableitung von experimentell prüfbaren Gleichungen für *Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht bei Lichtreaktionen* geht Vf. von der durch die elektromagnetische Lichttheorie nahegelegten Auffassung der photochemischen Wrkg. als einer Art Elektrolyse durch Wechselstrom aus.

Thermodynamischer Standpunkt. Vf. nimmt zunächst nach Analogie des Reststromes in der gewöhnlichen Elektrolyse an, daß die vom Strom geleistete chemische Arbeit einfach proportional der verbrauchten Energie des Lichtes sei. Die chemische Arbeit wird in üblicher Weise unter Anwendung der osmotischen Gesetze berechnet. Dies führt unter Benutzung der Verss. von Luther u. Weigert (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 297; **53**. 385; C. **1905**. I. 1152; II. 1635) über die *Photopolymerisation des Anthracens* in verd. Lsg. für den Gleichgewichtszustand im Licht zu folgender Beziehung zwischen den Konzentrationen des Anthracens (A) und *Dianthracens* (D): $k\,D\,V\left(\varepsilon + R\,T \ln \frac{D}{A^2}\right) = \alpha\,E_A$ ($\alpha\,E_A$ derjenige Bruch-

teil der gesamten von Anthracen in der Zeiteinheit absorbierten strahlenden Energie, der in chemische Arbeit verwandelt wird, ε molekulare Umwandlungsarbeit des Anthracens in Dianthracen für Normalkonzentrationen, V das Gesamtvolumen der Lsg., T absolute Temperatur, R Gaskonstante, k Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln [Depolymerisation des Anthracens]). Die beiden unbekannten Größen $\alpha \cdot E_A$ und ε werden aus zwei Wertepaaren von D und A für die gleiche Lichtmenge u. das gleiche Gesamtvolumen ermittelt. Die Berechnung des Dunkelgleichgewichtes aus ε ergibt (in Übereinstimmung mit den Verss.), daß es praktisch vollständig nach der Seite des Anthracens verschoben sein muß. Aus der Grundhypothese ergibt sich, im Gegensatz zu den theoretischen Erörterungen von LUTHER und WEIGERT, ohne Annahme theoretischer Zwischenkörper für konstante Lichtmenge und konstantes Volumen ein anfängliches Ansteigen der Dianthracen- mit der Anthracenkonzentration, wobei sich die erstere von einem gewissen Wert der letzteren an praktisch asymptotisch einem Grenzwert nähert. Bei Vervielfachung der Lichtmenge bleibt die Vervielfachung der Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens hinter der der Lichtmenge zurück. Gleiches gilt von dem Einfluß des reziproken Gesamtvolumens der Fl.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich folgende Gleichung ableiten (t Zeit, D_g die zu A gehörige Gleichgewichtskonzentration; Q besitzt den Charakter eines von 1 nur wenig abweichenden Korrektionsgliedes):

$$\frac{dD}{dt} = kD_gQ - kD, \qquad Q = \frac{\varepsilon + RT \ln (D_g / A^2)}{\varepsilon + RT \ln (D / A^2)},$$

welche zeigt, daß sich die Lichtrk. formell wie eine Rk. erster Ordnung verhält, deren Konstante die der Dunkelrk. ist; doch tritt nicht die Konzentration des Anthracens in der ersten Potenz auf, sondern diejenige Dianthracenkonzentration, die bei der gerade vorhandenen Lichtmenge pro Zeit- und Volumeneinheit mit der augenblicklichen Anthracenkonzentration im Gleichgewicht sein würde. Daraus folgt (in Übereinstimmung mit den Verss. von LUTHER u. WEIGERT), daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtstärke, Oberfläche und Gesamtvolumen ebenso abhängt wie das Gleichgewicht, von der Temperatur, die die Konstante der Dunkelrk. beeinflußt, aber in geringerem Maße. Die Rk. besitzt ferner eine mit der Konzentration veränderliche, zwischen 0 u. 1 liegende „scheinbare Ordnung" in bezug auf das Anthracen (wie auch LUTHER u. WEIGERT fanden).

Atomistischer Standpunkt. Zur Erklärung einzelner quantitativer Abweichungen spezialisiert Vf. weiterhin die elektromagnetische Auffassung und entwirft unter Anknüpfung an die Resonanztheorie der optischen Absorption ein Bild des Mechanismus der Elektrolyse, bei welchem die B. des Dianthracens aus dem Anthracen analog der von H_2 aus $H^{\cdot}$-Ion in der gewöhnlichen Elektrolyse erscheint. Dabei wird in thermodynamischer Beziehung nun auch die vorher nicht beachtete Stromwärme beim Energieverbrauch berücksichtigt (als durch Licht erzeugte JOULsche Wärme). Diese steigt und drückt dabei den Prozentsatz der chemisch ausnutzbaren Strahlungsenergie um so mehr, je niedriger die Konzentration und die Temperatur ist. So werden die Abweichungen der gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen von den berechneten erklärt, sowie die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit von Anthracenkonzentration u. Temperatur, und die der „scheinbaren Reaktionsordnung" von der Temperatur. Auch die Übereinstimmung der Größenordnung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht mit dem einer elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit wird verständlich. Der Einfluß der Wellenlänge des Lichtes wird auf einen solchen des Brechungsexponenten, nicht aber des Absorptionskoeffizienten zurückgeführt, unter Hinweis auf das überwiegende V. violett- und ultraviolettempfind-

licher, photochemischer Prozesse und auf den Zusammenhang der wenigen für lange Wellen empfindlichen Prozesse (sensibilisierte Bromsilberplatten) mit der anomalen Dispersion (ungewöhnlich hoher Brechungsexponent) der betreffenden Substanzen.

Während bei den sonstigen photochemischen Theorien die Lichtrk. gewöhnlich als irgendwie modifizierte Dunkelrk. aufgefaßt wird, besteht nach der Auffassung des Vfs. die Dunkelrk. als solche unverändert auch im Licht fort, und zwar, wenn sie im Dunkeln umkehrbar war, sogar nach beiden Richtungen; der (elektrisch neutralen) Dunkelrk. superponiert sich im Licht die Lichtrk. als eine von jener durchaus unabhängige Elektrolyse. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 67—77. 15/2.; Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 454—92. 10/4. [Jan.] Berlin.) GROSCHUFF.

A. Battelli u. L. Magri, *Über das Spektrum des elektrischen Funkens.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Benutzung des Spektroskopspaltes weiß man nicht, welche Teile des Funkens das Licht aussenden. Die Vff. verwenden ein Spektroskop mit Uviolprismen und einen rotierenden Spiegel. Sie lassen 3—4 mm lange Funken zwischen Magnesiumelektroden überspringen; die Kapazität, die Selbstinduktion u. der Widerstand werden gewechselt. Man muß zwischen Lichtstreifen (tratti luminosi), die ein Spektrum mit Linien der Luft geben, u. Lichtbüscheln unterscheiden. Letztere können noch nach dem Übergang des Funkens leuchten und zeigen Metallinien; sie brauchen nicht von einer Elektrode bis zur anderen zu gehen.

Verschiedene typische Spektralbilder des Funkens werden beschrieben u. abgebildet. Bei den ersten Oszillationen treten (bei geringer Selbstinduktion) nur die Linien der Luft auf, sie verschwinden dann u. werden durch ein wenig leuchtendes Bandenspektrum ersetzt. Dann wird Elektrodenmetall abgestoßen u. in der Funkenbahn, mitunter auch in deren Nähe, zum Leuchten erhitzt. Mit steigender Selbstinduktion verschwinden die Luftlinien bis auf den ersten Funken immer mehr. Die Metallinien muß man trennen in solche, welche der Funkenbahn folgen und nur während der Strommaxima auftreten, wie die Luftlinien und die zahlreichen anderen, die auch außerhalb der Bahn u. auch bei Stromlosigkeit leuchten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 391—96. 5/4.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. F. Acree, *Über die Theorien der Katalyse. Erwiderung an* JULIUS STIEGLITZ (vergl. S. 1518). Vf. versucht ausführlich den Nachweis zu führen, daß die früheren Anschauungen STIEGLITZ' über das Wesen der Katalyse inkorrekt gewesen sind, während er selbst unabhängig von diesem und anderen Forschern zu der richtigen Auffassung gekommen sei. (Amer. Chem. Journ. **39**. 513—27. April [12/3.] John Hopkins Univ.) SACKUR.

Ira H. Derby, *Studien über Katalyse. 4. Die Katalyse von Iminoäthern* (vergl. S. 1249). Die Unters. ist der Aufgabe gewidmet, diejenigen Ionen festzustellen, deren Konzentration bei der Katalyse durch den Zusatz des Katalysators vermehrt wird. Die Theorie der Ätherzersetzung ist bereits von STIEGLITZ entwickelt worden. die vorliegende Abhandlung bringt nur das experimentelle Material. Zur Analyse des Reaktionsgemisches nach der Gleichung

$$RC(:NH_2Cl)OR + H_2O = RCOOR + NH_4Cl$$

wurde die Lösung mit verdünntem Alkali und Tetrachlorkohlenstoff versetzt; hierbei geht der Ester quantitativ in das letztere Lösungsmittel, und der Gehalt an RCOOR kann durch Rücktitration mittels Methylorange berechnet werden, da der Ester sich gegen Alkali wie die reine S. verhält. Man kann jedoch auch den Ester ohne den vorherigen Zusatz von Base ausschütteln und dann seine S. direkt

titrieren. Die salzsauren Iminoäther wurden nach der Methode von PINNER aus dem entsprechenden Nitril, A. u. HCl hergestellt, durch verdünntes Alkali in der Kälte zers. und im Vakuum destilliert. Ihre Affinitätskonstanten wurden nach der üblichen Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Deren Zahlenwerte, sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung sind bereits in der früheren Arbeit mitgeteilt worden. Es ergab sich, daß entsprechend der Theorie von STIEGLITZ die Verseifung nach der Ionengleichung

$$RC(:\overset{+}{N}H_2)OR + H_2O = RCO_2R + \overset{+}{N}H_4$$

vor sich geht. Bei Steigerung der Temperatur von 18 auf 25° steigt die Geschwindigkeitskonstante um mehr als das Doppelte. In rein wss. Lsg. tritt auch die Rk. $RC(:NH)OR = RCN + ROH$ ein. Ihre Geschwindigkeit konnte direkt durch Titration verfolgt werden, der Reaktionsverlauf folgt genau dem Gesetz einer monomolekularen Rk. (Amer. Chem. Journ. **39**. 437—73. April 1908. [Sept. 1907.] Kent Chem. Laboratory, Univ. of Chicago.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Doumer, *Die Geschwindigkeit der Ionen H', Cl' und OH' bei der Elektrolyse von Chlorwasserstofflösungen.* Wenn man annimmt, daß bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen auch die Ionen des W. am Stromtransport teilnehmen, so erhält man andere Zahlen für die Überführungszahlen der HCl, als wenn der Strom lediglich durch die Bewegung von H' und Cl' fortgeführt würde. Ist p der Verlust an Salzsäure am negativen Pol und P die entwickelte Menge H, so ist im letzteren Fall die elektrolysierte Säuremenge $= P$, im ersteren nur $\frac{P}{3}$, u. die Überführungszahlen entsprechend $\frac{p}{P}$ und $\frac{3p}{P}$. Der Vf. findet im Mittel $\frac{p}{P} = 0{,}17$. Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten soll sich dadurch ergeben, daß man die Verarmung der S. an beiden Polen untersucht, und man findet nahezu gleiche Verarmung; dies beweist, daß die Ionen des W. zu $^2/_3$ den Stromtransport übernehmen, und daß die Überführungszahl der HCl demnach $\frac{3p}{P} = 0{,}51$ ist! Daher haben die Ionen H' und Cl' nahezu die gleiche Beweglichkeit! (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 894—96. [27/4.*].) SACKUR.

Herman C. Woltereck, *Über die Synthese von Ammoniak und Cyanwasserstoff.* Benutzt wurde ein mit Holzkohle beschickter DOWSONscher Gasgenerator. Die unterhalb des Rostes eintretende Luft wurde, um an Holzkohle zu sparen, vorher erhitzt. Unterhalb des Rostes befand sich während der ganzen Versuchsdauer eine 3 cm hohe Schicht W. Die Luft wurde in einer Menge von 82 cbm pro Stunde eingeblasen. Das Reaktionsgas passierte einen Koksapp., darauf verd. Natronlauge u. zum Schluß verd. H_2SO_4. Die Resultate der je 1 Stde. dauernden Verss. waren folgende:

	Temperatur der Luft	Temperatur des Generators bei 23 cm	Temperatur des Generators bei 46 cm Höhe	Menge in Grammen HCN	Menge in Grammen NH_3
I.	250°	1220—1240°	1180—1100°	66,83	63,00
II.	275°	1250°	1100°	86,20	52,13
III.	300°	1260—1340°	1140—1160°	97,70	71,53

In 1 Stde. verbrannten 17 kg Kohle. Da sich stets ein nicht unbeträchtlicher Teil der im Sinne der Gleichung: $2N + O + H_2O + 4C = 2HCN + 2CO$ entstehenden HCN wieder zers., so ist entweder Wasserdampf:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + CO,$$

oder CO_2: $HCN + CO_2 + 2H \rightleftharpoons NH_3 + 2CO$, in der oberen Zone des Generators enthalten.

Diese Verss. wurden im Laufe einer Unters. über die B. von HCN aus einem Gemisch von Luft u. NH_3 (D.R.P. Nr. 168032; C. **1906**. I. 1304) ausgeführt. Nach $2^1/_2$ Stdn. wurden aus 325 g NH_3 bei einem Verbrauch von 82 cbm Luft u. 17 kg Kohle pro Stunde — Temperatur der Luft 250°, des Generators bei 23 cm Höhe 1180—1220°, bei 46 cm Höhe 1100° — 277,4 g HCN u. 356 g NH_3 erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 929—31. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. Linck u. P. Möller, *Über den roten Phosphor.* (cf. LINCK, S. 708 u. 1601, STOCK, S. 794 u. 1366; MÖLLER, Diss., Jena 1907.) Von RYDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **33**. 353; C. **1900**. I. 1197) sind bei seinem Vers., eine Härtekurve der verschiedenen Elemente zu konstruieren, nicht vergleichbare Modifikationen der Elemente (z. B. weißer Phosphor mit metallischem As, Sb, Bi) verglichen worden. — Bei dem Vers. HITTORFschen *Phosphor* darzustellen, erhielten Vff. verschiedene im Original zum Teil abgebildete Prodd.: *Bleiphosphorverbindung* (nach Analyse von 3,3 mg 62% Pb u. 23% P) kleine, schwarze, metallglänzende, meist nadelförmige, dem rhombischen Antimonglanz ähnliche, monokline Krystalle ($a : b : c = 1{,}651 : 1 : 1{,}46$ u. $\beta = 72° 40'$); in verd. HNO_3 (etwas schwerer als Pb) l.; D. größer als 3,2. — *Krystallisierter, roter Phosphor*, blätterige, subradial angeordnete, an Arsenolamprit erinnernde Aggregate oder rotbraune Blättchen von quadratischem Habitus (monoklin mit negativer Doppelbrechung; eine optische Achse nahezu senkrecht auf der Tafelebene; die optische Achsenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen und halbiert den spitzen Winkel der Blättchen; Spaltbarkeit, Ätzgrübchen parallel der Umgrenzung); D^{16-17}. 2,285—2,316. — Schokoladefarbiges, feinkrystallinisches Pulver mit rechtwinkligen Blättchen (gefunden auf der Oberfläche des Pb-Regulus) von lebhaftem Metallglanz, lebhaftem Dichroismus (im polarisierten Licht werden die parallel zur Längsrichtung schwingenden Strahlen fast ganz absorbiert, die senkrecht dazu sind gelblich kaffeebraun) u. starker Licht- u. Doppelbrechung (Auslöschung gerade und parallel der langen Kante; undeutliches Achsenbild senkrecht zu einer Mittellinie; optische Achsenebene fällt mit der langen Kante zusammen). — *Käuflicher, roter Phosphor*, D^{16-19}. 2,18—2,20 (nach Erhitzen in H_2 und Trocknen). — *Amorpher Phosphor*, dichte, schwarze, sehr spröde M. (Bruch muschlig mit unvollkommenem Metallglanz; in dünnen Splittern rot durchscheinend; stellenweise mit sphärolithischer Struktur; 99,4% P); erhalten durch Sublimation des käuflichen P im Vakuum und anscheinend mit diesem identisch; D^{18-20}. 2,145 bis 2,192; läßt sich durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr in die rote, krystalline Form (D^{19}. 2,280—2,304) überführen. — Sublimiert man P und As zusammen, so werden Mischungen erhalten, denen (nach den D.D. zu schließen) diese Elemente in den entsprechenden Formen P_{II} und As_{II} (krystallisiert oder isotrop) vorhanden sind.

Nimmt man zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten von *gelbem Arsen* (cf. LINCK, S. 708; vgl. auch ERDMANN, S. 794) alle drei von REPPERT gegebenen Bestst. der D., so erhält man ebenfalls einen unmöglichen Wert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1404—10. 9/5. [März.] Jena. Mineral. Inst.) GROSCHUFF.

Alfred Stock, Eusebio Echeandia u. Paul R. Voigt, *Neue Untersuchungen*

über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs. (cf. STOCK u. GUTTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 885. 901; C. **1904**. I. 987. 988; STOCK, GOMOLKA, HEYNEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 532; C. **1907**. I. 691; STOCK u. BODENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 570; C. **1907**. I. 693.) Vff. haben neue Verss. bei 0°, 50°, 75° in der früher beschriebenen Weise (statt des Kathetometers wurde jedoch eine Spiegelskala benutzt) angestellt. Obwohl der SbH_3 der VAN DER WAALSschen Gleichung nur höchst unvollkommen genügt (nach den Zahlen im Original verringert sich die Abweichung bei gleichbleibendem Volumen mit steigender Temperatur und abnehmendem Druck), haben Vff. auf die Aufstellung einer besonderen Zustandsgleichung verzichtet und sich damit begnügt, die Korrekturen nach VAN DER WAALS zu berechnen, zumal da ein nennenswerter Fehler bei der Ausrechnung der V- und A-Werte dadurch nicht verursacht wird. Ob die Abweichung von den Gasgesetzen, die früher als „Molekularattraktion" bezeichnet wurde, diesen Namen verdient oder vielleicht auf Polymerisation das SbH_3 zurückzuführen ist, muß noch dahingestellt bleiben. Wie die Tabellen und Kurven des Originals zeigen, wird die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen vier Temperaturen recht gut durch die Gleichung $A = 1/C^{1-p}$ wiedergegeben, wird der Koeffizient p mit steigender Temperatur größer, stehen die beobachteten Erscheinungen mit der Annahme im Einklang, daß die SbH_3-Zersetzung in der absorbierten Schicht erfolgt. Folgende Tabelle gibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten (V-Werte) bei verschiedenen Drucken (SbH_3-Konzentrationen) und Temperaturen zu den V-Werten bei den gleichen Drucken für 0°:

SbH_3-Konzentration =	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	Mittelwert
Zerfallgeschwindigkeit bei 0°	1	1	1	1	1	1
„ „ 25°	5,90	5,69	5,73	5,85	5,91	5,8
„ „ 50°	25,9	23,8	23,4	23,3	22,6	23,8
„ „ 75°	92,2	88,9	87,9	85,6	77,3	86,4

Mittlerer Temperaturkoeffizient (graphisch interpoliert) für das Intervall 0—10° = 2,05; 30—40° = 1,80; 60—70° = 1,66. Wegen der möglichen Oberflächenänderung der Antimonspiegel bleiben alle Zahlen mit einer gewissen, aber wohl keinesfalls erheblichen Unsicherheit behaftet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1309—18. 9/5. [14/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Alfred Stock, Eusebio Echeandia u. Paul R. Voigt, *Über die Zersetzung des Arsenwasserstoffs* (s. vorst. Ref.). Im Gegensatz zu SbH_3 kann der AsH_3-Zerfall nur in der Hitze beobachtet werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei ca. 300° groß genug wird. Ausführung und Berechnung der Verss. war wie bei SbH_3; das Zersetzungsgefäß (Jenaer Glaszylinder von 3,5 cm Durchmesser und 10 cm Länge) wurde in Diphenylamindampf (304°), bezw. Schwefeldampf (444°) erhitzt. Der AsH_3, hergestellt aus Arsenzink und H_2SO_4, wurde durch Kondensation in fl. Luft und fraktionierter Dest. gereinigt. Die Zers. des AsH_3 ist quantitativen Messungen schlechter zugänglich als die des SbH_3; es gelang nicht die Arsenschicht bis zur völligen Kontinuität zu verstärken infolge Verstopfung des an das Zersetzungsrohr anschließenden engen Glasrohres durch sublimiertes As. Auch im reinen Glasgefäß beginnt der AsH_3-Zerfall sofort mit ziemlicher Schnelligkeit. Sobald ein Gefäß mit As überzogen ist, stimmt der Gang der V-Kurven im wesentlichen überein; V sinkt zu Beginn jeder Zersetzungsreihe ein wenig und steigt gegen Ende in höherem Grade an. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von Vers. zu Vers. kleiner. Bei 444° fand infolge Sublimation des As überhaupt keine Spiegelbildung im Zersetzungsgefäß statt. Die Zerfallgeschwindigkeit nimmt mit sinkender AsH_3-Konzen-

tration, wenn auch viel schwächer als beim SbH_3, zu. Auch hier stehen die Beobachtungen mit der Annahme im Einklang, daß die Rk. in der adsorbierten Gasschicht erfolgt. Luft oder H_2S beeinflußt die Rk. nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1319—23. 9/5. [14/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Masaniello Cingolani, *Ceroseleniate*. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 292—307. — C. **1908**. I. 1605.) ROTH-Cöthen.

G. Urbain, *Über das ultraviolette Funkenspektrum des Dysprosiums und über die bemerkenswerten magnetischen Eigenschaften dieses Elementes*. Die an reinem Dysprosiumchlorid ausgeführten spektroskopischen Messungen des ultravioletten Funkenspektrums ergaben, daß dieses Spektrum eines der linienreichsten in der Familie der seltenen Erden ist. Zwischen 2872,0 und 4221,3 ermittelte Vf. mit Sicherheit nicht weniger als 96 Linien, darunter 13 von großer Stärke. Bestst. des Magnetisierungskoeffizienten ergaben als Mittelwert 290×10^{-6}; das Dysprosium nimmt also unter den paramagnetischen Elementen den ersten Platz ein, sein Oxyd, Dy_2O_3, ist etwa 12,8-mal magnetischer als das Eisenoxyd, Fe_2O_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 922—25. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

Lothar u. Paul Wöhler, *Über die Dissoziation von Chromoxyden und Kupfer-Chromoxyden* (cf. L. WÖHLER, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 781; C. **1906**. II. 1759). Zur Fahndung auf höhere oder niedere Oxyde des Cr und Cu als Zwischenkörper im *Schwefelsäure-Kontaktprozeß* durch Cr_2O_3, CuO und deren Gemenge wünschten Vff. das Beständigkeitsbereich (Zersetzungsspannung) dieser Oxyde, sowie ihrer Verbb. (Chromite und Chromate) zu kennen. Eine Reduktion von Chromoxyd durch Schwefeldioxyd findet selbst bei heftigem, mehrstündigem Glühen nicht statt. Chromoxyd wird bei 570° im Pt-Schiffchen durch 24-stdg. Glühen im Sauerstoff nicht oxydiert (im Porzellanschiffchen fand eine geringe Chromatbildung statt). Auch bei 1220° war keine Oxydation wahrnehmbar. *Chromdioxyd* beginnt sich im Vakuum bei ca. 280° zu zersetzen. Ein Gleichgewicht mit meßbaren Drucken bei Rotglut besteht zwischen *Sesquioxyd*, einem höheren Chromoxyd und Sauerstoff unterhalb 1 Atmosphäre nicht. Ganz ähnlich verhält sich *Chromtrioxyd*, welches sich bei 190° zu zersetzen begann. Dagegen stellte sich oberhalb 900° nach Zumischen von 50% fein gepulvertem K_2SO_4 ein nach beiden Seiten bewegliches Gleichgewicht nach dem Schema: $2K_2SO_4 + Cr_2O_3 + 3O \rightleftharpoons 2K_2SO_4 \cdot CrO_3$ ein. Abspaltung von SO_3 konnte nicht beobachtet werden; die Substanz enthielt nach dem Abschrecken Dichromat. Die Oxydation ist endothermisch, da mit zunehmender Temperatur sich der Sauerstoffdruck verminderte. Der Gleichgewichtsdruck zeigte eine gewisse Abhängigkeit von der bereits absorbierten O_2-Menge, was auf Lösungsvorgänge (Lsg. des gebildeten Chromatosulfats in der K_2SO_4-Schmelze) schließen läßt. Es ist anzunehmen, daß auch die B. von CrO_3 aus Cr_2O_3 und O_2 endotherm verläuft, um so mehr als hier die Salzbildungswärme fehlt, und daß das Gleichgewicht bei noch höheren Temperaturen zu suchen ist.

Basisches Kupferoxydchromit, $4Cr_2O_3 \cdot 5CuO$ (schwarz) bleibt zurück beim Ausziehen des wasserunl. Glührückstandes von braunem, amorphem Kupferchromat (Zers. durch Glühen bei 650—700° im O_2-Strom) mittels HNO_3; geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Cr_2O_3 in $Cr_2O_3 \cdot Cu_2O$ über. — *Kupferoxydulchromit*, $Cr_2O_3 \cdot Cu_2O$, entsteht beim Erhitzen auf 900° nach der Gleichung:

$$4Cr_2O_3 \cdot 5CuO + 3CuO = 4Cr_2O_3 \cdot Cu_2O + 2O_2.$$

Stahlblaue, dreieckige Blättchen (gepulvert graugrün); unl. in konz. HNO_3; wird durch SO_2 nicht angegriffen; in Luft nur oberhalb 770°, in O_2 oberhalb 875° be-

ständig. D. 5,237; Molekularvolumen 56, berechnet aus (Cr_2O_3 + Cu_2O) 55. — *Kupferoxydchromit*, $Cr_2O_3 \cdot CuO$ (krystallisiert, schwarz, in HNO_3 unl.), entsteht aus Kupferoxydulchromit durch Erhitzen in O_2 unterhalb 870° nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 \cdot Cu_2O + O \rightleftharpoons Cr_2O_3 \cdot CuO + CuO.$$

Der Prozeß ist reversibel; bei Rotglut stellt sich mit ziemlicher Geschwindigkeit Gleichgewicht ein. Die Reaktionswärme berechnet sich nach der VAN'T HOFFschen Näherungsgleichung zu etwa 19 Cal. Der Übergang des an Cr_2O_3 gebundenen CuO mit einem anderen Mol. CuO in an Cr_2O_3 gebundenes Cu_2O erfolgt unter viel höherem O_2-Druck als der von freiem CuO in Cu_2O. Die B. von Oxydul verläuft bei den Chromiten infolge der Salzbildung mit wesentlich geringerem Aufwand an maximaler Arbeit. Das reine Kupferoxydchromit zers. sich selbst bei 1000° nur äußerst langsam. — *Amorphes Kupferoxydchromit*, $Cr_2O_3 \cdot CuO$ (sammetschwarz, unl. in HNO_3). Man fällt ein Gemisch der Hydrate von Cr_2O_3 u. CuO (CuO im Überschuß) aus der Lsg. der Sulfate mit Soda, glüht den gut gewaschenen Nd. bei ca. 700° in O_2 und zieht den CuO-Überschuß mit verd. SS. aus. — *Kupferchromat*, $CuCrO_4$, erleidet beim Erhitzen einen stufenweisen Zerfall, indem sich schon unterhalb 400° zunächst (basisches) Kupferoxydchromit bildet und dieses oberhalb 875° (im Vakuum bereits bei 650°) Kupferoxydulchromit gibt; die erste Zers. führt zu keinem Gleichgewicht, die zweite dagegen zu dem schon bei der B. von Kupferoxydchromit erwähnten. Unreines (K_2SO_4- und K_2CrO_4-haltiges) auf 900° erhitztes Kupferchromat gab zwischen 900—1000° Anzeichen endothermer Sauerstoffaufnahme (vielleicht B. eines Kaliumkupferchromats). (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 440—53. 10/4. Karlsruhe. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Pascal, *Über das Reduktionsvermögen der Ferropyrophosphate.* (Vgl. S. 1254 und 1369.) Untersucht wurden Ferropyrophosphatlsgg., welche im l $^1/_{100}$ oder $^1/_{20}$ Grammol. $Fe_2(P_2O_7)_3Na_8$ oder $Fe_2(P_2O_7)_3K_8$ enthielten und durch einen sehr geringen Überschuß von Natriumpyrophosphat haltbar gemacht worden waren. — Reduktion der Edelmetallsalze. Die Ferropyrophosphate reduzieren in konz. oder verd. Lsg. selbst in der Kälte Lsgg. von Gold- und Silbersalzen augenblicklich, nicht aber Platinsalze. Arbeitet man mit verd. Lsgg. und wenig Edelmetall, so bleibt letzteres in kolloidalem Zustande gel.; die Goldlsgg. sind blau oder blauviolett, die Silberlsgg. rot. In konz. Lsg. oder in Ggw. größerer Mengen von Edelmetall fällt mehr oder weniger rasch ein in geringem Maße verunreinigtes Metall aus. Diese kolloidalen Lsgg. sind beständiger und dunkler, als die mit nicht organischen Ferrosalzen hergestellten: $^1/_{100}$ mg Metall läßt sich in 1 ccm Lsg. durch seine Färbung noch deutlich erkennen. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln läßt sich diese Rk. zur colorimetrischen Best. des Au und Ag verwenden.

Reduktion der Hg-Salze. Eine $HgCl_2$-Lsg. wird durch die Ferropyrophosphate in der Kälte innerhalb einiger Minuten, in der Hitze augenblicklich reduziert, wobei sich zuerst Hg_2Cl_2, weiterhin, in Ggw. von überschüssiger Ferropyrophosphatlsg., schwarzes, pulverförmiges Hg abscheidet. Die B. des Hg_2Cl_2 verläuft nach folgender Gleichung:

$$Fe_2(P_2O_7)_3Na_8 + 2HgCl_2 = Fe_2(P_2O_7)_3Na_6 + 2HgCl + 2NaCl.$$

Arbeitet man mit einer geringen Menge $HgCl_2$ u. einer wenig konz. Pyrophosphatlsg., so verschwindet der anfangs entstandene Hg_2Cl_2-Nd., und man erhält eine im durchfallenden Licht braune, im auffallenden Licht graue, kolloidale Hg-Lsg., die ihr Hg nur sehr langsam abscheidet.

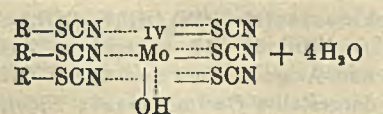
Reduktion der Kupfersalze. Die Ferropyrophosphate fällen wie die Ferrosalze nach Zusatz von Alkalijodid oder -bromid die Kupfersalze in Form von Kupfer-

jodür, bezw. -bromür und reduzieren ebenfalls die alkal. Kupferlsgg. Bei diesen Reduktionen fällt zunächst gelbes Cuprohydrat aus, welches später durch Cu, sowie durch ferro- u. ferripyrophosphorsaures Cu verunreinigt und braungrün wird. Im Gegensatz zu den Ferrosalzen vermögen die Ferropyrophosphate die Kupfersalze in neutraler oder schwach saurer Lsg. ebenfalls zu reduzieren. Trägt man allmählich eine Kupfersulfatlsg. in eine Ferropyrophosphatlsg. ein, so beobachtet man, daß der anfangs entstehende Nd. sich rasch wieder löst, u. eine im durchfallenden Licht gelbe, im auffallenden Licht grüne, kolloidale Cuprohydratlsg. resultiert, die durch überschüssiges Kupfersalz gefällt wird. Die Reduktion verläuft in folgendem Sinne: $Fe_3(P_2O_7)_3Na_8 + 2\,CuSO_4 + H_2O = Cu_2O + Fe_3(P_2O_7)_3Na_6 + 2\,NaHSO_4$. Bei 100° ausgeführte Reduktionen führten bisweilen zu einer Verkupferung der Glasgefäße. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 862—64. [21/4.*].) DÜSTERBEHN.

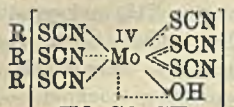
L. Marino, *Über die Existenz einer neuen Art von Dioxyden.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 249—79; 25/4. 1908. [26/12. 1907.] — C. **1908**. I. 608.) BLOCH.

W. Marckwald, *Bemerkungen zu Herrn F. Giesels Abhandlung über das Polonium.* Mit Bezug auf die Veröffentlichung von GIESEL (S. 1673) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor 3 Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 591; C. **1905**. I. 663) Polonium als *Oxyd* abgeschieden hat. Das damals erzielte Präparat zeigte fast alle von GIESEL erwähnten Wrkgg. — Die aus der Stellung des Poloniums im periodischen System folgende Beziehung zum Tellur leistete als Arbeitshypothese für die systematische Gewinnung des Poloniums treffliche Dienste; zurzeit liegt kein Grund vor, diese Hypothese fallen zu lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1378—79. 9/5. [13/4.].) JOST.

Johanna Maas und **J. Sand**, *Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.* (Vgl. S. 217.) Bei der Elektroreduktion von salzsauren Kaliummolybdatrhodankaliumlsgg. erhält man ein Kaliumsalz von der Gruppierung $Mo(SCN)_3R_3$; dasselbe enthält neben Krystallwasser von lockerer Bindung auf 1 Mo noch ein sehr fest gebundenes O-Atom. Entgegen der Auffassung von CHILESOTTI, der hier dreiwertiges Mo annimmt, vertreten Vff. auf Grund von Verss. die Ansicht, daß tetravalentes Mo vorliegt. Man muß also in dem Kalium-, wie in dem entsprechenden NH_4-Salz eine Hydroxylgruppe annehmen und kommt zur Strukturformel I. für das K-Salz und entsprechend zu der Formulierung $[Mo^{IV}(SCN)_3OH](NH_4)_3 + 3\,H_2O$ für das früher beschriebene NH_4-Salz. In allen Derivaten dieser gelben Salzreihe läßt sich die OH-Gruppe analytisch nachweisen; die Hexarhodanatverbb. gehören also in die Klasse der Hydroxosalze, sind vielleicht sogar mit den „Ol"-Salzen WERNERS verwandt. Die beiden genannten Salze verbinden sich mit HSCN wie mit Essigsäure. Nimmt man aus verschiedenen Gründen hier für das vierwertige Mo 8 als Koordinationszahl an, so kommt man für das Kaliumsalzacetat und für die analoge Essigsäureverb. des Triammoniumsalzes zur Formulierung II. Die Grundsubstanzen,

I.


$+ 4H_2O$

II.


die Hydroxosalze, erscheinen dann (Koordinationszahl 8) als „koordinativ ungesättigt", wenn man nicht, nach WERNER, die Formel verdoppeln will. Nimmt man auch hier, bei den säurefreien Verbb., die Koordinationszahl 8 an, so wären

die beiden Salze nach dem Bilde $K_3[(SCN)_5Mo<^{OH}_{OH}>Mo(SCN)_5]K_3$ den neutralen „Ol"-Verbb. Werners an die Seite zu stellen.

Triammoniumsalzacetat, $[Mo(SCN)_5OH, HOOC \cdot CH_3](NH_4)_3$, rhombisch pyramidale Krystalle (Rosický). Das Verhalten gegen NaOH wurde nach der Leitfähigkeitsmethode untersucht. Die Leitfähigkeitswerte wachsen zunächst mit wachsender Laugenmenge, bis auf 1 Mol. Salz 1 Mol. NaOH zugegeben ist. Gibt man weitere 3 Mol. zu, so findet ein regelmäßiges Sinken der Werte statt; bei fernerem NaOH-Zusatz geht die Leitfähigkeit rasch in die Höhe. Eine tabellarische Zusammenstellung veranschaulicht diese Verhältnisse. Zunächst entsteht Hydroxosalz, $Mo(OH)(SCN)_5(NH_4)_3$, und Natriumacetat; die hierauf zugefügte Lauge bildet Na-Salz und schlecht leitendes freies NH_3; zum Schluß ist freie, gut leitende Lauge im Überschuß vorhanden. — Zur Darst. des Kaliumsalzes, $[Mo(SCN)_5OH]K_3 + 4H_2O$, unterwirft man die Lsg. von Ammoniummolybdat und KOH in W. (die gekocht wurde, bis das NH_3 entwichen ist) + Rhodankalium in W. + HCl der Elektroreduktion, läßt in der Kälte stehen, filtriert und elektrolysiert von neuem nach abermaliger Zugabe von KCNS. Beim Trocknen im Vakuum färbt sich das zunächst reingelbe Krystallpulver dunkelrotbraun; trotzdem das W. in feuchter Luft wieder aufgenommen wird, bleibt die dunkle Farbe bestehen; auch die Lsg. in W. ist zuerst dunkelrot, wird aber nach wenigen Augenblicken wieder rein gelb. Die Leitfähigkeit entspricht der Annahme, daß in Lsg. ein dreiwertiges komplexes Anion neben drei K-Ionen vorhanden ist.

Das Salz bindet in wss. Lsg. HCl, stärker HCNS; besonders charakteristisch ist wieder die Essigsäureverb., $[Mo(SCN)_5OH, CH_3 \cdot COOH]K_3$. Gelbe, rhombisch-pyramidale Krystalle (Rosický), der NH_4-Verb. isomorph; bleibt im Vakuum über H_2SO_4 reingelb; die Zus. wurde durch C-Best. und Titration nach der Leitfähigkeitsmethode bestätigt. Die Leitfähigkeit des Acetats ist fast gleich der des freien Hydroxosalzes. — Durch Erhitzen des NH_4-Salzes mit alkoh. Äthylendiaminlsg. (l. c.) erhält man eine Verb., die $[Mo(SCN)_5OH](Hen)_3 + 2en$ (en = $C_2H_8N_2$) zu formulieren ist. In derselben sind die beiden äußeren Aminmoleküle nach Art der vier Krystallwassermoleküle im Trikaliumsalz gebunden und können relativ leicht entfernt werden. Löst man die perlmutterglänzenden Krystalle in absol. A. + NH_3, setzt Bzl. zu und fällt die schließlich erhaltenen gelben Krystalle aus A. durch Bzl., so erhält man die Verb. $Mo(SCN)_5OH(HC_2H_8N_2)_3$ als ziemlich harte, quadratische Prismen; F. 128° unter Zers. — Beim Hinzufügen von ammoniakal. $ZnCl_2$-Lsg. zu der Lsg. von Hydroxotriammonium- oder -trikaliumsalz (oder deren Acetate) in W. + NH_3 gewinnt man ein Zinksalz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1766; C. **1906**. II. 217), dem nach neueren Bestst. die Zus. $[Mo(SCN)_5OH]_2Zn_3(NH_3)_{11}$ zukommt. Lange, gelbglänzende Nadeln aus sd. NH_3-Wasser; wurde 2 Stdn. lang im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, wobei es 4% abnimmt; das lufttrockene Salz hat wahrscheinlich die Zus. $[Mo(SCN)_5OH]_2Zn_3(NH_3)_{12} + 2H_2O$. Bringt man das Zn-Salz über KOH in einer NH_3-Atmosphäre zur Gewichtskonstanz, so bildet sich $[Mo_2(SCN)_{13}(OH)_3]Zn_3(NH_3)_{13}$.

Aus der NH_3-Lsg. des NH_4- oder K-Salzes fällt Nickelsulfatammoniak das schwer aus NH_3 umkrystallisierbare Nickelsalz, $[Mo(SCN)_5OH]_2Ni_3(NH_3)_{17} + 2H_2O$. (Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1766; C. **1906**. II. 217 angegebene Zus. ist unrichtig.) Das Salz wurde mit NH_3, A. und Ä. gewaschen und über KOH in NH_3-Atmosphäre getrocknet. — Das analog dargestellte Cadmiumsalz bildet, in NH_3 über KOH getrocknet, hellgelbe Krystalle der Zus. $[Mo(SCN)_5OH]_2Cd_3(NH_3)_{18}$; wird das Salz nur kurz an der Luft auf Ton getrocknet, so enthält es 2 Mol. W. Diese lufttrockne Substanz scheint im Vakuum über H_2SO_4 in die Verb. $[Mo(SCN)_5OH]_2Cd_3(NH_3)_3$ überzugehen. — Eine konz., wss. Lsg. der Essigsäureverb. $Mo(SCN)_5OH$,

$CH_3 \cdot COOH, (NH_4)_3$ oder eine mineralsaure Lsg. des Zinksalzes liefert mit wenig angesäuerter $CdSO_4$-Lsg. sehr kleine, ziegelrote Würfel und Oktaeder des sauren Cadmiumsalzes, $[Mo(SCN)_6OH]CdH + 2H_2O$ (bezw. $1H_2O$). — Aus einer ziemlich stark schwefelsauren Lsg. des Triammoniumsalzacetats mit viel $CdSO_4$-Lsg. wurde eine Substanz erhalten, die, lufttrocken, der Formel $[Mo(SCN)_3OH]Cd(NH_4) + 3H_2O$ entspricht. — Durch Fällung einer Lösung des Kaliumsalzacetats, $Mo(SCN)_6OH, CH_3 \cdot COOH, K_3$, in wenig verd. H_2SO_4 mit $CdSO_4$-Lsg. entsteht eine sehr feinkrystalline, rötlichbraune Fällung, welcher im lufttrocknen Zustande die Formel $[Mo(SCN)_6OH]_2Cd_3 + [Mo(SCN)_6OH]Cd \cdot K + 18H_2O$ zuzuschreiben ist. — Die angeführten Verbb. beweisen, daß alle Salze von einer dreibasischen Hexarhodanatosäure abzuleiten sind. Diese komplexe Säure ist aber sicher sauerstoffhaltig, und es ist ein am zentralen Mo-Atom sitzendes Hydroxyl, also vierwertiges Mo, anzunehmen. Das Hydroxyd besitzt noch basische Eigenschaften. Essigsäure und Rhodanwasserstoffsäure können durch Vermittlung dieses Hydroxyds (Oxoniumsalz) in den Komplex aufgenommen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1500 bis 1514. 9/5. [21/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

F. A. Gooch u. Graham Edgar, *Die Reduktion der Vanadinsäure durch Zink und Magnesium.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 39—45. — C. **1908**. I. 1450.) BLOCH.

Organische Chemie.

Alberto Scala, *Über einige flüchtige und nicht flüchtige Substanzen, die sich beim Ranzigwerden der Fette bilden.* Im Anschluß an seine früheren Unterss. (Staz. sperim. agrar. ital. **30**. 613; C. **98**. I. 439) hat Vf. festgestellt, daß die Ranzidität der Fette der B. unangenehm riechender u. schmeckender Substanzen zuzuschreiben ist, die teilweise Aldehyd-, teilweise deutlichen Säurecharakter aufweisen. Die ersteren geben mit Baryt keine Salze, reduzieren in der Wärme ammoniakalische $AgNO_3$, meist unter B. eines Metallspiegels, und geben in wss. alkoh. Lsg. mit NESSLERs Reagens einen Nd., der sich in KCN nicht löst, sondern zu metallischem Hg reduziert wird. Außerdem sind sie leicht mit H_2O-Dampf flüchtig, destillieren direkt u. liefern, mit $KMnO_4$ in alkal. Medium oxydiert, ebenfalls die SS., die sich frei in ranzigen Fetten befinden u. auch in ihnen sicher durch langsame Oxydation der Aldehyde entstehen. Diese mit $Ba(OH)_2$ gewaschenen Substanzen aus ranzigen Ölen sd. zwischen 133—240°, wurden in 2 Fraktionen zerlegt, mit $KMnO_4$ oxydiert und dann auf Grund der Löslichkeit ihrer Ba-Salze geschieden. Dabei wurden erhalten, und zwar nach ihrer in den Fraktionen vorhandenen Menge geordnet, a) in Fraktion I, Kp. 133—170°: *Önanthylsäure, Pelargonsäure, Capronsäure* (?) und *Buttersäure*, b) in Fraktion II, Kp. 170—240°: *Pelargonsäure, Önanthylsäure, Capronsäure* (?) und *Buttersäure*, und c) im Rückstand *Capryl-* u. *Caprinsäure*. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß der ranzige Geruch und Geschmack vorwiegend den Önanth- u. Pelargonaldehyden, zu kleinerem Teil Capron- u. Buttersäurealdehyden zuzuschreiben ist. Dafür, daß wirklich die Aldehyde in den Fetten die Ranzidität bedingen, spricht auch, daß die diesen Aldehyden entsprechenden freien flüchtigen SS. sich gleichzeitig in ranzigen Fetten finden. Nachgewiesen wurden *Ameisensäure* — Formaldehyd war allerdings nicht auffindbar —, *Buttersäure, Capronsäure, Önanthylsäure* und *Pelargonsäure*.

Aus dem experimentellen Teil ist noch hervorzuheben, daß das Molekulargew. der Pelargonsäure kryoskopisch in Bzl. zu 324,9 = dem Doppelten des theoret. 158,1 für $C_9H_{18}O_2$ gefunden wurde. In gleicher Weise wurde auch für Önanthylsäure $C_7H_{14}O_2$ (ber. 130,14, gef. 263,4), für Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ (ber. 116,12, gef.

231,64) und für Buttersäure $C_4H_8O_2$ (ber. 88,08, gef. 178,4) ein doppelt so großes Molekulargewicht als berechnet ermittelt. Beschrieben wurden folgende Ba-Salze: $Ba(C_9H_{17}O_2)_2$, $Ba(C_7H_{13}O_2)_2$, $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$, $Ba(C_4H_7O_2)_2$, $Ba(HCOO)_2$, $Ba(C_8H_{15}O_2)_2$ und $Ba(C_{10}H_{19}O_2)_2$. Bezüglich der Trennung der einzelnen SS. und Salze muß auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 307—27. 25/4. 1908. [26/12. 1907.] Rom. Univ.-Inst. f. experimentelle Hygiene.) ROTH-Cöthen.

Gabriel Bertrand und **P. Bruneau**, *Über die Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten d-Talits.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 495—97. 20/4. — C. **1908**. I. 1529.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **M. Maire**, *Fixierung der Amine durch die Doppelbindung der Vinylketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. I. 650.) Nachzutragen ist folgendes. Dieselben *Aminoketone*, welche durch Anlagerung der sekundären Amine an die Vinylketone erhalten werden, entstehen auch bei der Einw. dieser Amine auf die β-Chloräthylketone. Durch Alkali werden die Aminoketone sofort wieder in ihre Komponenten zerlegt, wobei das Vinylketon sich rasch polymerisiert. — *β-Diäthylaminoäthyläthylketon*, $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Fl. von schwach basischem Geruch, Kp_{10}. 80°, zl. in W. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{22}ON_4$, Krystalle aus Essigester, F. 100°. Pikrat, $C_{16}H_{22}O_8N_4$, gelbe Krystalle aus A., F. 78°. — *β-Piperidinoäthyläthylketon*, $C_{10}H_{19}ON$, Kp_7. 100°, etwas l. in W. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{22}ON_4$, Nadeln aus Essigester, F. 146°. *Oxim*, $C_{10}H_{20}ON_2$, Krystalle aus PAe., F. 50°. Chlorhydrat des Oxims, $C_{10}H_{21}ON_2 \cdot HCl$, Krystalle aus absol. A. + Ä., F. 173°. Pikrat, $C_{16}H_{23}O_8N_4$, gelbe Krystalle aus A., F. 97°. $(C_{10}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Krystalle, F. 135°.

Durch Na-Amalgam werden die Aminoketone in essigsaurer Lsg. zu den entsprechenden sekundären β-Aminoalkoholen reduziert. — *β-Diäthylaminoäthyläthylcarbinol*, $C_9H_{21}ON$, Fl. von sehr schwach basischem Geruch, Kp_8. 80°, l. in W. Chlorhydrat des *Benzoats*, $C_{16}H_{26}O_2NCl$, Krystalle aus Essigester, F. 75°. Chlorhydrat des *Phenylurethans*, $C_{16}H_{27}O_2N_2Cl$, Nadeln aus Essigester + absol. A., F. 134°. — Durch Reduktion des β-Piperidinoäthyläthylketoxims mittels Na-Amalgam in essigsaurer Lsg. erhält man das *N-Amino-3-pentylpiperidin*, $C_{10}H_{22}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$, Fl. von hervortretend basischem Geruch, Kp_9. 100°, l. in W. $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, Krystalle aus absol. A. + Ä., F. 212°. Pikrat, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Krystalle aus A., F. 167°. $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, orangegelbe Krystalle, F. 216°. *Harnstoff*, $C_{11}H_{23}ON_3$, Krystalle aus Bzl., F. 145°. *Phenylharnstoff*, $C_{17}H_{27}ON_3$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 104°. *Oxamid*, $C_{32}H_{42}O_2N_4$, aus 2 Mol. Diamin und 1 Mol. Oxalsäureäthylester, Krystalle aus Essigester, F. 128°.

Läßt man primäre Amine auf die Vinylketone in äth. Lsg. einwirken, so entstehen komplexe Kondensationsprodd. von hohem Kp., dagegen verläuft die Kondensation in einfacher Weise, wenn sie in äth. Lsg. in Ggw. von Ameisensäure vor sich geht. *β-Propylaminoäthyläthylketon*, $C_8H_{17}ON = C_3H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Fl. von basischem Geruch, Kp_{12}. 85°, l. in W., verändert sich selbst in zugeschmolzenen Röhren ziemlich rasch. *Phenylharnstoff*, $C_{15}H_{22}O_2N_2$, Blättchen aus absol. A., F. 115°. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. des Propyläthyläthylketons eine *Verb.* $C_{18}H_{35}ON_2$, dickliche Fl., Kp_{12}. 156°, die wahrscheinlich durch Kondensation des Aminoketons mit einem neuen Mol. Vinyläthylketon entstanden ist und vermutlich die Konstitution $C_3H_7N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$ besitzt; ein Semicarbazon ließ sich indessen nicht darstellen. — Die Einw. von Ammoniak in alkoh. oder essigsaurer Lsg. auf das Äthylvinylketon oder β-Chloräthyläthylketon führte zu hochsd. komplexen Verbb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 543—51. 5/5. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

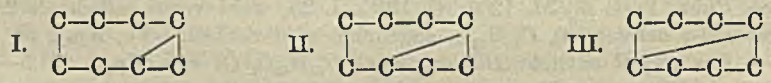
Richard Willstätter u. Erwin W. Mayer, *Über Reduktion mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur.* I. Die Reduktion von Phytol, $C_{20}H_{40}O$ (vgl. Willstätter, Hocheder, Liebigs Ann. **354**. 255; C. **1907**. II. 911.), zum gesättigten Alkohol Dihydrophytol gelingt mit den bekannten chem. Methoden nicht, gelingt aber durch elektrolytische Reduktion unter Anwendung von platinierten Platinkathoden (vgl. C. F. Boehringer & Söhne, DRP. 187788; C. **1907**. II. 1287; **1908**. I. 185.) Besser noch gelingt die *Reduktion mit Platin und Wasserstoff* (vgl. Leprince, Siveke, DRP. 141029; Fokin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 419; **39**. 607; C. **1903**. I. 1199; **1906**. II. 758; **1907**. II. 1324.) Diese Methode der Reduktion — Einleiten von H bei Ggw. von Pt — läßt in der Kälte ähnliche Wrkgg. erreichen, wie die Methode von Sabatier u. Senderens mit Ni bei erhöhter Temperatur und eignet sich gerade für solche Substanzen, die nicht flüchtig genug oder zu zersetzlich sind, um über Ni geleitet zu werden. Das Platinschwarz stellten die Vff. nach O. Loew dar (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 289; C. **90**. I. 577). Beim Einleiten von H geht oft etwas Pt als Organosol in den Ä.; es wird beseitigt durch wiederholtes Abdampfen der äth. Lsg. oder durch Schütteln mit Na_2SO_4. — So fanden die Vff. die Reduktion der *Ölsäure* (Fokin) auch bei ihrem Äthylester bestätigt; er liefert quantitativ *Stearinsäureester* vom F. 33°, ferner ließen sich so höher molekulare ungesättigte KW-stoffe sowie Alkohole reduzieren; bei letzteren trat als Nebenprod. das entsprechende Paraffin auf. Sogar die Perhydrierung von Benzolderivaten gelingt bei gewöhnlicher Temperatur.

Aus *Phyten* entsteht der gesättigte KW-stoff *Phytan*, $C_{20}H_{42}$, als eine gegen Br u. $KMnO_4$ beständige Fl. vom $Kp_{0,5}$. 169,5°; D^0_4. = 0,803. — Aus *Oleinalkohol* (das Prod. von Bouveault u. Blanc, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 1210; C. **1905**. I. 25, ist vielleicht ein Gemisch von zwei Stereoisomeren) bildet Krystalle vom F. 0,5 bis 5°, Kp_8. 195° und ergibt bei der Reduktion *Octadecylalkohol*, glänzende Schuppen (aus Ä.), F. 57—58°. — *Erucylalkohol*, $C_{22}H_{44}O$, (aus Erucasäure nach Bouveault und Blanc dargestellt, F. 34,5°, F. seines *Dibromids* 45—45,5°) gibt *Dokosylalkohol*, $C_{22}H_{46}O$, welcher der Behensäure entspricht; F. 71—71,5°; sein *Phenylurethan* hat F. 86—86,5°. — *Geraniol* gibt nach mehrtägigem Einleiten von H ca. 60% *2,6-Dimethyloctan*, $C_{10}H_{22}$ (farblose, leicht bewegliche, schwach angenehm riechende Fl., Kp_{724}. 156,5—158°; D^0_4. = 0,741; D^{20}_4. = 0,730; wahrscheinlich identisch mit dem KW-stoff, welchen Markownikow u. Reformatzki durch Erhitzen von Roseol aus bulgarischem Rosenöl mit HJ auf 200° erhalten haben) und ca. 40% *2,6-Dimethyloctanol-8* (*Tetrahydrogeraniol*; von Bouveault und Blanc, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 1209; C. **1905**. I. 25, wohl vereehentlich als 2,7-Dimethyloctanol-9 bezeichnet), $C_{10}H_{22}O$, angenehm mild riechende Fl., $Kp_{7,5}$. 98°, D^0_4. 0,840. — Aus *Phytol* entsteht *Dihydrophytol*, $C_{20}H_{42}O$, Öl vom $Kp_{0,5}$. 201,5—202°, D^0_4. 0,849, u. Phytan. — *Benzoesäure* gibt in äth. Lsg. langsam, aber ohne nachweisbare partielle Hydrierung *Hexahydrobenzoesäure* (Kp. 234—235°), die in niedrig sd. PAe. leichter l. ist als Benzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1475—80; 9/5. [13/4.] Chem. Lab. des schweiz. Polyt. Zürich.) Bloch.

Richard Willstätter u. Tokuhei Kametaka, *Zur Kenntnis des Cyclooctans und Cycloheptans.* (III. Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctanreihe. II.: Willstätter, Veraguth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 957; C. **1907**. I. 1186; vgl. auch Willstätter, Bruce, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3979; C. **1907**. II. 2039 und S. 123.) Cycloheptan und Cyclooctan werden von H bei Ggw. von Ni nicht reduziert, sondern isomerisiert. — Zur Gewinnung von *Cycloheptan* unterwarfen die Vff. Tropan der erschöpfenden Methylierung; das dabei entstehende $\Delta^{1,3}$-*Cycloheptadien* (*Hydrotropiliden*, Kp_{707}. 118°) geht nach Sabatier u. Senderens bei 180° glatt in *Cycloheptan*, C_7H_{14}, über; erstarrt in Eis-Kochsalz; Kp_{726}. 116,4—116,8°, 118° (korr.);

D^4_0. 0,8275; D^{20}_4. 0,8108 (das *Suberan* von MARKOWNIKOW, LIEBIGS Ann. **327**. 59; C. **1903**. I. 567. 1123, hat F. —13 bis —12°, n_D^{20} = 1,44521, Mol.-Refr. 32,18, ber. 32,22); die Mol.-Refr. ist in genauer Übereinstimmung mit der berechneten. Somit bestätigen jetzt die ohne Lücke bekannten *Refraktionskonstanten* vom Cyclobutan bis Cyclooctan den Satz von BRÜHL, daß die Ringschließung keinen Einfluß auf die Mol.-Refr. ausübt. Nur der von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3277; C. **1907**. II. 796) als Cyclononan angesprochene KW-stoff macht bezüglich der Mol.-Refr. u. der Dichte eine Ausnahme unter den Cycloparaffinen. — Cycloheptan gibt, mit H zwischen 200—250° über Ni geleitet, niemals Heptan; es wird bei 210° nur spurenweise verändert, bei 235° langsam umgewandelt. Nach Kp. und Dichte, die stark erniedrigt werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß dabei *Hexahydrotoluol* gebildet wird.

Cyclooctan, C_8H_{16} — der von WILLSTÄTTER und VERAGUTH dargestellte KW-stoff ließ sich noch in zwei Fraktionen scheiden vom Kp. 145,3—146,3 und 146,3 bis 148°, von denen nur die höher sd. krystallisierbar war, F. 9,5—11,5° — wird mit Ni und H noch merklich leichter verwandelt als Cycloheptan. Es ändert nicht seine prozentische Zus., verliert aber schon bei 205—210° sein Krystallisationsvermögen, Kp. und Dichte sinken zugleich beträchtlich. Danach dürfte hauptsächlich *Dimethylcyclohexan* entstehen, dem vielleicht alkylierte Cyclopentane beigemischt sind. — Bei dem bicyclischen KW-stoff, der bei der Darst. von Cyclooctan auftritt, dem *Bicycloocten* (D^{20}_4. 0,891; n_D^{20} = 1,48434; Mol.-Refr. 34,69, ber. 34,33), bei welchem nach HARRIES (S. 1383) die Möglichkeit offensteht, daß er ein Cyclooctadien mit konjugierter Doppelbindung ist, beantwortet die Reduktion nach SABATIER und SENDERENS die Frage nach seiner Konstitution; er liefert bei 150° leicht ein *Bicyclooctan*, C_8H_{14}; es ist permanganatbeständig, wird von einer Spur Br angefärbt, hat Kp. 139,5—140,5° (korr.); D^0_4. 0,8775; D^{20}_4. 0,8609; n_D^{20} = 1,46148; Mol.-Refr. 35,12, ber. 34,72. Auch die Molekularrefraktionen der beiden KW-stoffe bestätigen die Annahme eines bicyclischen Systems, das aus dem monocyclischen Dimethylaminocycloocten synthetisch gebildet worden ist. Bicyclooctan nimmt beim Überleiten mit H über Ni schon bei 200° noch 1 Mol. H_2 auf, aber es gibt kein Cyclooctan, sondern es wird zugleich zu einem Gemisch monocyclischer KW-stoffe isomerisiert; Dichte und Kp. fallen beträchtlich. — Für die B. der Brücke im Bicycloocten und Bicyclooctan kommen, da der Ring von 8 C-Atomen nach der Entstehung aus dem Dimethylgranatanin, nach Kp., Dichte u. Verhalten gegen H + Ni vorhanden ist, drei Möglichkeiten in Betracht (I., II., III. = [015],



[024], [033] nach BAEYER); die Ringöffnung durch H mit Ozon dürfte gegen III. u. für I. sprechen. Einstweilen geben die Vff. diesen Verbb. die Charakteristik [0??], um den Unterschied gegenüber den Bicyclooctanderivaten von SEMMLER u. BARTELT zu bezeichnen, deren Peripherie das Cyclohexan ist. — Experimentelle Einzelheiten siehe Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1480—86. 9/5. [13/4.] Chem. Lab. d. schweiz. Polyt. Zürich.) BLOCH.

Richard Willstätter u. **James Bruce**, *Über die Konstitution des Cyclobutens.* Gegenüber ZELINSKY u. GUTT (S. 455) bemerken die Vff., daß das, was über die Siedepunktsdifferenzen zwischen Cycloparaffinen und Cycloolefinen bekannt ist, keinerlei Regelmäßigkeit erkennen läßt, so daß aus dem Unterschied zwischen Cyclobuten und Cyclobutan keine Folgerung zu ziehen sein dürfte. Gegenüber der Hypothese, Cyclobuten sei *Bicyclobutan*, bemerken sie, daß bei einer Methode

der Herst. des Cyclobutens (erschöpfende Methylierung nach HOFMANN und der Spaltung der quarternären Ammoniumhydroxyde) stets Äthylenbindungen auftreten. Bei der zweiten Methode, Regenerierung aus dem Bromid mit Zinkstaub, könnte sich aus dem nach ZELINSKY u. GUTT anzunehmenden 1,3-Dibromcyclobutan das bicyclische Produkt nicht ausschließlich bilden. Auch das Verhalten des Cyclobutens spricht gegen die Hypothese von ZELINSKY u. GUTT, so daß kein Zweifel an seiner Konstitution möglich erscheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1486—88. 9/5. [27/4.] Chem. Lab. d. schweiz. Polyt. Zürich.) BLOCH.

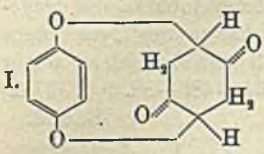
Richard Willstätter und **Jean Piccard**, *Über die Farbsalze von Wurster.* (*XV. Mitteilung über Chinoide;* XIV. vgl. WILLSTÄTTER, PARNAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3971; C. **1907**. II. 2056; vgl. auch die VI., VIII. und XIII. Mitteilung: WILLSTÄTTER mit PFANNENSTIEL, KALB und MOORE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2244; **39**. 3474; **40**. 2665; C. **1905**. II. 233; **1906**. II. 1645; **1907**. II. 393.) Zur weiteren Aufklärung der *Chinonimine* stellten die Vff. die Zus. der WURSTERschen Salze fest und verglichen mit diesen einfachsten Farbstoffen die Anilinfarben. Die bekannten Imine der Triphenylmethanreihe, z. B. $HN:C_6H_4:C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot NH_2)$ etc., sind gelb, und sie ändern sprunghaft ihr optisches Verhalten bei der B. der Farbsalze. In der Benzolreihe sind die Mono- und Diimine des Benzochinons farblos bis gelb; dagegen sind die durch *Oxydation von p-Phenylendiaminen* entstehenden WURSTERsche Farbsalze rot und blau und in der Nuance und Intensität den Triphenylmethanfarbstoffen beinahe gleich. Den gelben Iminen und den Farbsalzen (z. B. in der Triphenylmethanreihe) darf man nicht die gleiche Struktur zuschreiben. Das ginge gegen die Theorie (vergl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1084. 3072; C. **1906**. I. 1546; II. 1408), daß das Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der B. von Salzen auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen ist. Die Umlagerung ist nach den Vff. aber auch intermolekular möglich.

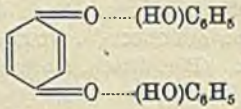
Der rote Farbstoff von WURSTER aus Aminodimethylanilin (mit SENDTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1803, mit SCHOBIG 1807. 2071; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3195. 3217) soll die Zus. $C_8H_{11}N_2Br$, der blaue aus Tetramethylphenylendiamin die Zus. $C_{10}H_{13}N_2Br$, ersterer nach NIETZKI die Formel eines Chinonimoniumsalzes $HN:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ haben. Der rote Farbstoff ist in reinem Zustand monatelang haltbar, in Substanz grün, die Lsg. ist an Farbe und Intensität fuchsinähnlich; er ist halbchinoid, und die Vff. haben an ihm Methoden zur *Best. der Oxydationsstufe von Chinonimoniumsalzen* ausgearbeitet. Die Elementaranalyse entscheidet eher für $C_8H_{12}N_2Br$ als für $C_8H_{11}N_2Br$; bei der Reduktion zur Ausgangsbase werden 2 Atome H verbraucht von 432 g des Farbstoffs. Die Oxydation des Diamins führt mit 1 Atom Br pro Mol. zur maximalen Färbung u. mit 1 Mol. Br zur Entfärbung, nämlich zur B. eines ganz chinoiden Salzes. Der Farbstoff addiert Thiosulfat nach:

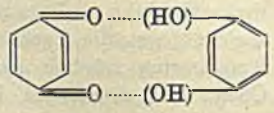
$$C_{16}H_{24}N_4Br_2 + H_2S_2O_3 = C_8H_{12}N_2 + 2HBr + HO_3S\cdot S\cdot C_6H_3(NH_2)[N(CH_3)_2].$$

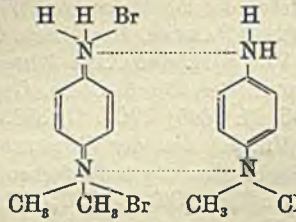
Viel weniger beständig als der Farbstoff ist das ganz chinoide Derivat des Aminodimethylanilins. Das von den Vff. isolierte, krystallisierende Nitrat ist fast farblos und vereinigt sich mit der Leukobase zum WURSTERschen Rot, das auch bei partieller Reduktion entsteht. — Von dem *Oxydationsprod. des Tetramethylphenylendiamins* haben die Vff. zwei chinoide Sulfate untersucht, ein schön krystallisierendes, tieffarbiges Salz, das sich mit blauer Farbe löst, und ein in festem Zustand farbloses, in Lsg. schwach gefärbtes Salz. Das Farbsalz scheint nach der Best. der Oxydationsstufe $^1/_3$, das schwachfarbige $^2/_3$ chinoid zu sein, gemäß den Formeln: $C_6H_4[N(CH_3)_2SO_4H]_2 + 2C_6H_4[N(CH_3)_2]_2 + H_2SO_4$ und

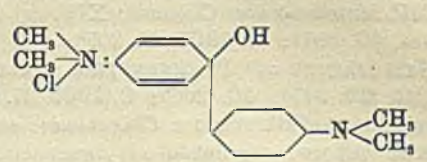
$2C_6H_4[N(CH_3)_2 \cdot SO_4H]_2 + C_6H_4[N(CH_3)_2]_2 + H_2SO_4$. In ihrer Zus. entsprechen also die WURSTERschen Salze, namentlich bei dem roten Farbstoff, den *Chinhydronen*. Die den Chinhydronen bisher zugeschriebenen Phenolätherformeln (I.) tragen den

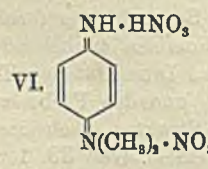


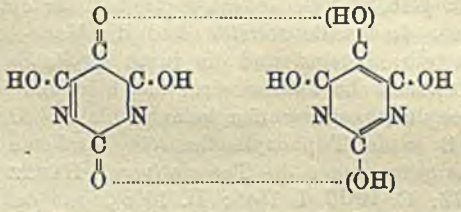












Hauptmerkmalen, der Farbe und Leichtdissoziierbarkeit, keine Rechnung. Die Addition der Komponenten in den Chinhydronen und ähnlichen Verbb. dürfte wohl nur mit den *Partialvalenzen* zu erklären sein, was zu den Formeln II. u. III. für Chinhydrone (die Formel von URBAN, Monatshefte f. Chemie **28**. 299; C. **1907**. II. 540, trägt der Salzbildung der Chinhydrone nicht Rechnung) und für die Salze von WURSTER zum Ausdruck IV. führt. Die WURSTERschen Salze sind wohl in der Zus., nicht aber konstitutionell den Chinhydronen analog, denn sie existieren in wss. Lsg. mit intensiver Farbe ohne merkliche Dissoziation in die Komponenten; in saurer Lsg. sind sie dissoziiert. Die Vff. erklären diesen Unterschied durch den Vergleich mit Benzol, das nach KEKULÉ ein Olefin, nach THIELE aber gesättigt u. stabil ist. Ist bei den Chinhydronen, den Phenochinonen, Chinonresorcin, die Formel ein einseitig-chinoides, starres Gebilde, so bedeutet sie ein leicht dissoziierbares Prod., dem spezifische Lösungsfarbe fehlt. In den WURSTERschen Salzen dürften jedoch die Komponenten zu einem homogenen Gesamtmolekül verbunden sein. Die der Zus. nach teilweis chinoiden Verbb. (verteilt chinoide) nennen die Vff. *merichinoid*. Das WURSTERsche Rot ist meri-Chinondimethyldiimoniumbromid. Die ganz chinoiden Verbb., z. B. die schwachfarbigen Imoniumsalze aus p-Phenylendiamin u. Dimethylphenylendiamin, sind *holochinoid*. Gemeinsam mit Chinhydronen und meri-Chinoiden enthalten anorganische tieffarbige Verbb. einen Bestandteil in zwei verschiedenen Oxydationsstufen, z. B. S_2O_3, $Fe_3(OH)_8$, Berliner Blau, Ultramarin. In den meri-Chinoiden soll ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei oder drei Molekülen (oder Benzolkernen) angenommen werden, ähnlich wie bei der Isorrhopesis nach BALY, DESCH und STEWART (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1029; **87**. 766; C. **1904**. II. 417. 691; **1905**. I. 1234). Um dann den Sprung von der *Farbe* der Chinone u. Imine zu den optischen Eigenschaften der Farbstoffe zu erklären, muß man bei den letzteren intermolekularen oder internuclearen Zustandsausgleich annehmen.

Die bei der Oxydation des *Tetramethylbenzidins* (WILLSTÄTTER, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3761; C. **1904**. II. 1415) zu chinoiden Verbb. auftretende gelbe Salzreihe ist holochinoid, die auf derselben Oxydationsstufe stehende tiefgrüne *meri*chinoid. Die Vff. erteilen der letzteren nun von den zwei zur Wahl gestellten Formeln Formel V., deren einer Kern chinoid, der andere aromatisch ist, und welche die Möglichkeit innermolekularen Ausgleiches darstellt. *Meri*chinoid sind auch die Farbsalze aus Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3765; C. **1907**. I. 44) und der Tetraarylhydrazine (WIELAND, GAMBARJAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1499. 3036; C. **1906**. I. 1739; II. 1251). Eine ähnliche intramolekulare Beziehung scheint auch zwischen Chinoniminkern und amidiertem oder hydroxyliertem aromatischen Kern zu bestehen; so dürfte die Base des Emeraldins (WILLSTÄTTER, MOORE) merichinoid, das durch Oxydation daraus gebildete rote Imin holochinoid, dessen Polymerisationsprod. Anilinschwarz wieder merichinoid sein. Das ist ein Schritt zur Erklärung des bekannten Satzes von SCHOLL über die Farbvertiefung bei der Reduktion eines Teiles der Chromophore zu Auxochromen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 934; C. **1907**. I. 1133), der auch so formuliert werden kann: Teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen einer Verb. in Auxochrome ermöglicht sprunghafte Farbvertiefung.

Diese Beständigkeit der meri-Chinonimoniumsalze in Lsgg. und der daraus gefolgerte eigentümlich ausgeglichene Zustand der Komponenten in ihnen (ähnlich wie der Ausgleich der Bindungen im Bzl.) kann als eine Stütze der neuen Theorie BAEYERS für die Konstitution der Anilinfarbstoffe (LIEBIGS Ann. **354**. 152; C. **1907**. II. 984) angesehen werden; nur nehmen die Vff., etwas abweichend von BAEYER, in den *Fuchsoniminen* auf Grund ihrer Farbe lediglich einen Zustand der *Isorrhopesis*, beschränkt auf den chinoiden Kern selbst, in den Farbsalzen aber merichinoiden Ausgleich zwischen zwei oder drei Kernen an.

Experimenteller Teil. *Asymm. meri-Chinondimethyldiimmoniumbromid* (*Rot von Wurster*), $C_8H_{12}N_2Br$ (vgl. IV.); aus Dimethylphenylendiamin in CCl_4 oder $CHCl_3$ und 1 Atom Br in CCl_4 oder $CHCl_3$; flimmernde, voluminöse, schwarze, metallisch glänzende, meist sechseckige, mitunter rechteckige Blättchen oder Täfelchen (aus Methylalkohol); das Pulver ist grün, die Krystalle in der Durchsicht grün bis blaugrün; F. 146—147° unter Zers.; zll. in k. W., wl. in k. A., unl. in k. Eg. mit bläulichroter Farbe in verd., mehr blaustichig in konz. Lsg.; die Lsg. wird durch verd. Mineralsäuren entfärbt, die Farbe durch Neutralisation wiederhergestellt. Die konz. Lsg. in HCl wird in einer Minute dunkelblau, dabei kondensiert sich das Rot zu einem neuen Farbsalz, dessen Base mit roter Farbe in Ä. l. ist. Sehr verd. Alkali zerstört das Rot. Die rote Lsg. wird durch SO_2, $SnCl_2$ zu Dimethylphenylendiamin reduziert, auch durch $FeCl_3$ oder Br entfärbt; in letzterem Falle ruft Zusatz von Leukochlorid die Farbe wieder hervor. Verd. Lsgg. des Rotes werden durch wenig Tetramethylphenylendiaminsalz violett bis blau gefärbt, mit viel Dimethylverb. schlägt die Farbe wieder in Rot um. Das WURSTERsche Salz, in verd. HCl gelöst, bläut Jodkaliumstärkepapier. In konz. Lsg. wird durch KJ ein krystallinisches, schwarzes Jodid gefällt. — Asymm. *Chinondimethyldiimoniumnitrat*, $C_8H_{12}O_6N_4$ (VI.); aus 0,5 g Dimethylphenylendiamin in 50 ccm A. und 2,5 ccm 40%ig. HNO_3 bei Kühlung mit Eis-Chlorcalcium und beim Einleiten von nitrosen Gasen; hellgelbe Prismen, zers. sich beim Aufbewahren bald und vollständig, verpufft beim Erhitzen; gibt, mit A. gekocht, unter Reduktion WURSTERsches Rot; entwickelt beim Erwärmen mit verd. HCl Formaldehyd; löslich in W. farblos, konzentriert hellgelb, mit Dimethylphenylendiaminsalz entsteht intensives Rot; desgleichen bei partieller Reduktion mit $SnCl_2$ und $CaCO_3$; mit wenig Tetramethylphenylendiaminsalz entsteht ein blaustichiges Rot, mit mehr eine rein blaue Farbe.

Wursters Blau. Das Farbsalz, $C_{30}H_{52}N_6(SO_4)_3$ (vgl. theoret. Teil), entsteht aus

1 g Tetramethylphenylendiamin in 10 ccm 30%ig. H_2SO_4 u. 50 ccm A. und Einleiten unter Kühlung von nitrosen Gasen bis zur B. eines reichlichen Nd. Dunkle, grünlich metallglänzende Prismen; in der Durchsicht grau mit grünlicher oder violetter Nuance; das Pulver ist dunkelviolett; riecht an der Luft nach Formaldehyd; l. in verd. HCl mit schwacher, in W. mit intensiver Farbe, blau in Verdünnung, konzentriert violett, in dicker Schicht rot; gibt in alkoh.-schwefelsaurer Suspension mit nitrosen Gasen im Überschuß das höher oxydierte, $^2/_3$-chinoide, schwachfarbige Salz, $C_{30}H_{54}N_6(SO_4)_5$; zur Darst. leitet man in eine Lsg. von 1 g Tetramethylbase in 3 ccm 50%ig. H_2SO_4 und 50 ccm A. unter guter Kühlung nitrose Gase ein, bis der anfangs gebildete, schwarze Nd. sich in eine fast farblose Krystallisation umgewandelt hat; es ist leichter l. als die $^1/_3$-chinoide Verb., weniger haltbar, entwickelt an der Luft Formaldehyd, löst sich in W. mit viel schwächer blauer Farbe, die auf Zusatz von Leukochlorid eine multiple wird.

Bei der *Farbbase aus Naphthoblau* (vgl. Nölting, Philipp, S. 1272, Formel IX.) halten die Vff. die vorliegenden Angaben für hinreichend, um die Formel eines Ammoniumhydroxyds auszuschließen. — Die Formel für *Alloxantin*, eine chinhydronartige Verb. aus Alloxan und Dialursäure, wäre nach der Auffassung der Vff. von den Chinhydronen Formel VII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1458—75. 9/5. [13/4.] Chem. Lab. des schweiz. Polytechn. Zürich.) Bloch.

R. J. Friswell, *Die Darstellung von p-Toluidin aus dem Gemisch der Toluidine mittels p-Toluidinhydrat.* Vf. benutzt das von Walker u. Beveridge (S. 244) beschriebene *Hydrat des p-Toluidins* seit längere Zeit zur Isolierung der Base. Vorteilhaft verwendet man bei der Darst. des Hydrats fein gemahlenes Eis statt W. Die bei Zusatz von Eis u. kräftigem Rühren bald breiig werdende M. wird mittels Filterpresse in p-Toluidinhydrat einerseits und o-Toluidin + überschüssiges W. andererseits getrennt. Die in der Technik benutzte Apparatur ist im Original abgebildet, die Arbeitsweise ausführlich beschrieben. — Verss. zu einer rationellen technischen Trennung von o- und p-Nitrotoluol, sowie zur Erzielung einer erhöhten Ausbeute an p-Nitrotoluol bei der Nitrierung des Toluols durch mannigfache Variierung der Nitrierungsbedingungen führten nicht zum Erfolg. Es entstehen regelmäßig 60—65% o- und 40—35% p-Nitroverb. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 258 bis 260. 31/3. [2/3.*].) Höhn.

S. F. Acree, J. M. Johnson u. Sidney Nirdlinger, *Untersuchungen über Bromierung; eine Antwort an Cohen und Cross* (vgl. S. 1541.). Die Vff. haben den Nachweis von Bromadditionsprodd. lange vor ihrer eigenen und auch vor der Veröffentlichung von Cohen und Cross geführt. Ihr Interesse konzentrierte sich nicht auf den qualitativen Nachweis, sondern auf die quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufes. (Amer. Chem. Journ. **39**. 544—46. April. [16/3.] John Hopkins Univ.) Sackur.

K. Michaelis, *Über einige Bildungsweisen von Triazanen.* Beim Kochen von 2 Mol. *a. Benzylphenylhydrazinchlorhydrat* in alkoh. Lsg. mit 1 Mol. Methoxychinonbenzylcyanid, das Vf. bei der Fortsetzung der Arbeit von Liebermann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 566; C. **1900**. I. 666 u. früher) über die Einwirkung malonesterartiger Verbb. auf Indone u. Chinone erhalten hatte, erhielt Vf. dieselbe Verb. wie bei Anwendung von Diäthoxychinon oder Dibromdimethoxychinon. Die drei Chinone hatten nur als Oxydationsmittel an der Rk. teilgenommen, und der entstandene Körper erwies sich als *Diphenyldibenzyltriazan*, $C_{26}H_{26}N_3 = (C_6H_5)(C_7H_7)\cdot N\cdot NH\cdot N(C_6H_5)(C_7H_7)$, aus A. farblose Nadeln, F. 107°, unl. in W., SS. u. Alkalien, ll. in Chlf., Ä. und Bzl. Dieselbe Verb. erhält man auch bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen von a. Benzylphenylhydrazin u. seinem Chlor-

hydrat auf 180°, wobei Salmiak sublimiert u. die Verb. als zähe braune M., die aus h. A. umkrystallisiert wird, zurückbleibt oder, wenn auch in geringerer Ausbeute, durch bloßes Schmelzen des Chlorhydrats allein. Ein Versuch mit Benzochinon zeigte, daß das Chinon das a. Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung:

$$4(C_6H_5)(C_7H_7)\cdot N\cdot NH_2 + 3C_6H_4O_2 = 3C_6H_4(OH)_2 + N_2 + 2(C_6H_5)(C_7H_7)\cdot N\cdot NH\cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$$

unter Entw. eines Teiles des N zum Triazanderivat oxydiert, indem es selbst in Hydrochinon übergeht. — In analoger Weise konnte aus a. Diphenylhydrazin ein Tetraphenyltriazan nicht gewonnen werden; hier geht die Rk. in anderer Richtung unter B. von violetten Farbstoffen vor sich. Dagegen entstand *Triphenylbenzyltriazan*, $C_{25}H_{23}N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot NH\cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$, beim Schmelzen einer äquimolekularen Mischung von salzsaurem a. Benzylphenylhydrazin und freiem *a. Diphenylhydrazin* bei 170—180° bis zum Dickwerden der M.; aus A. farblose Tafeln, F. 120°. — Das Diphenyldibenzyltriazan löst sich in nitrosefreier, konz. H_2SO_4 mit gelber, das Triphenylbenzyltriazan mit grünbrauner Farbe, auf Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit schlägt die gelbe Farbe in Rot, die braune in Grün um; die spurenweise gebildete Nitrosoverb. zeigte die LIEBERMANNsche Rk. — Beide Triazane sind sehr beständig und geben weder mit Basen, noch mit SS. Salze.

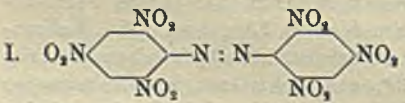
Das Diphenyldibenzyltriazan ist schon früher von MINUNNI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 219; C. **92**. II. 909) aus Harnstoff und a. Benzylphenylhydrazin erhalten worden, ohne von diesem, wohl wegen der Unreinheit des Prod. erkannt zu sein; das so erhaltene, aus A. umkrystallisierte Prod. muß noch durch längeres Zusammenstellen mit viel W. ausgelaugt u. dann nochmals aus A. umkrystallisiert werden. — Um diese Bildungsweise aufzuklären, versucht Verfasser, durch $^3/_4$-stdg. Schmelzen von a. Methylphenylhydrazin mit überschüssigem Harnstoff bei 170° ein entsprechendes Triazan darzustellen, dabei entstand jedoch *a. Methylphenylsemicarbazid*. — Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von a. Diphenylhydrazin u. Harnstoff auf 180° entstand wieder ein anderer Körper, nämlich *Tetraphenyldiaminobiuret*, $C_{26}H_{22}N_6O_2 = (C_6H_5)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_6H_5)_2$, fast unl. in A., desgl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in h. Nitrobenzol, aus h. Nitrobenzol u. A. weiße Nädelchen, F. 253°. Der Körper entsteht auch bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Biuret mit 2 Mol a. Diphenylhydrazin auf 190° unter starker Ammoniakentw. in quantitativer Ausbeute; es bildet sich bei dieser Rk. zunächst auch, aber nicht wie beim a. Methylphenylhydrazin als Endprod., ein Diphenylsemicarbazid, von dem 2 Mol. 1 Mol. Ammoniak unter B. der obigen Verb. abspalten; denn erhitzt man das durch Vermischen der wss. Lsgg. von 1 Mol. Kaliumcyanat u. 1 Mol. a. Diphenylhydrazinchlorhydrat dargestellte *Diphenylsemicarbazid*, $C_{13}H_{13}N_3O$, aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 195°, zum Schmelzen, so tritt teilweise Zers. ein, es bildet sich aber auch Tetraphenyldiaminobiuret. Dieses wie auch das Diphenylsemicarbazid sind in reiner, konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., wohl wegen des vorhandenen $N(C_6H_5)_2$-Restes.

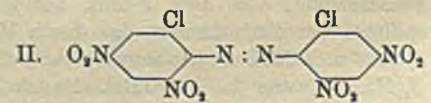
Nach diesen Resultaten glaubte Vf. auch bei der Triazanbildung aus a. Benzylphenylhydrazin und Harnstoff ein Phenylbenzylsemicarbazid als Zwischenprod. annehmen zu müssen. — *a. Benzylphenylsemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3O = (C_6H_5)(C_7H_7)N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, B. aus 1 Mol. Kaliumcyanat in W. gel. + 1 Mol. a. Benzylphenylhydrazin in Eg., aus wenig Bzl. Blättchen, aus viel Bzl. Nadeln, F. 103°. — Um hieraus das Diphenyldibenzyltriazan zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen desselben mit freiem *Phenylbenzylhydrazin* verschmolzen; dabei entstand jedoch ein *Diphenyldibenzyldiaminobiuret*, $C_{28}H_{27}N_5O_2 = (C_6H_5)(C_7H_7)N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$, aus Bzl. oder A. farblose Nadeln, F. 169°; auch Fällen mit Lg., resp. W. aus den Lsgg. in Bzl., bzw. Eg. lieferte dieselbe Verb. Die Entstehung

dieses Körpers ist um so bemerkenswerter, als weder a. Benzylphenylsemicarbazid für sich erhitzt ein Diaminobiuretderivat gab, noch Biuret u. Benzylphenylhydrazin wie oben beim Diphenylhydrazin reagierten. Schmilzt man Biuret mit a. Benzyl-, resp. a. Methylphenylhydrazin zusammen, so entstehen vielmehr Körper von der prozentualen Zus. der entsprechenden Semicarbazide, aber mit anderen Eigenschaften, worüber später berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1427—33. 9/5. [13/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) BUSCH.

H. Leemann und **Eugen Grandmougin**, *Zur Kenntnis des symm. Hexanitroazobenzols.* (Vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4384; C. **1907**. I. 543). *Pikrylhydrazin* löst sich entgegen CURTIUS und DEDICHEN in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Zur Darst. von *symm. Hexanitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_6O_{12}N_8$, löst man $^1/_{10}$ Mol. Hydrazinsulfat und $^1/_5$ Mol. KOH in 50 ccm W., fällt das K_2SO_4 mit 150 ccm A., gibt das Filtrat unter Rühren in h. alkoh. Lsg. von $^1/_5$ Mol. Pikrylchlorid, wobei sich das Gemisch tiefrot färbt, und scheidet das Mono-K-Salz durch möglichst raschen Zusatz einer alkoh. Lsg. von $^3/_{10}$ Mol. K-Acetat in metallglänzenden, fast schwarzen Krystallen ab. Nach $^1/_4$-stdg. Stehen auf dem Wasserbad filtriert man, teigt mit Eg. an, übergießt mit konz. HCl, erwärmt, verd. mit W. u. filtriert. Hellgelbe Nadeln (aus Eg., Xylol, Nitrobenzol etc.), bräunt sich bei 198°, F. 201—202°; wl. mit gelber Farbe in Ä., Bzl. und Lg., leichter l. in A., Essigester, Aceton etc. mit tiefroter Farbe. L. in Alkalien unter B. stark gefärbter Mono- u. Dialkalisalze. Die K- und NH_4-Salze sind wl., die Na-Salze ll. $K \cdot C_{12}H_5O_{12}N_8$, metallglänzende, grüne Krystalle (aus Aceton, A.), F. ca. 188°, explodiert bei stärkerem Erhitzen; zll. in Aceton mit roter Farbe, swl. in A., unl. in Wasser. $K_2 \cdot C_{12}H_4O_{12}N_8$, grüne, explosive Blättchen, in Aceton und W. blau bis blauviolett l. Die gefärbten Salze sind vermutlich chinoid konstituiert. — Seide wird von Hexanitrohydrazobenzol säureunecht braunrot gefärbt. Mit w. Aceton läßt sich die Verb. abziehen.

Symm. Hexanitroazobenzol, $C_{12}H_4O_{12}N_8$ = I., entsteht aus der in Eg. suspendierten Hydrazoverb. beim Einleiten nitroser Gase; glänzende, blutrote Prismen (aus Nitrobenzol., Eg. oder konz. HNO_3), F. 215—216°: wl. in Ä., A., Bzl. etc.; anscheinend dimorph. Gegen SS. ist es sehr widerstandsfähig, auch gegen sd. konz. HNO_3 und CrO_3; dagegen ist es sehr empfindlich gegen Alkalien. Mit verd. KOH gibt es Hexanitrohydrazobenzol, Pikrinsäure, KNO_2, KCN u. andere Zers.-Prodd. — Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit alkoh. HCl im Rohr auf 130—150° entsteht *Tetranitrodichlorazobenzol*, $C_{12}H_4O_8N_6Cl_2$ = II.; orange Nadeln (aus sd. Chlorbenzol-A.),



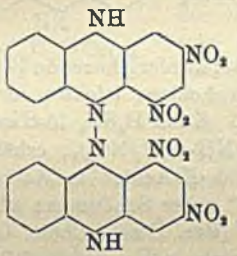


F. 244—245°. Die Konstitution folgt daraus, daß durch Reduktion mit Schwefelammonium ein in Alkali blau l. Hydrazokörper entsteht (WERNER, STIASNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3256; C. **1900**. I. 180). — Hexanitroazobenzol addiert KW-stoffe, und zwar im allgemeinen 2 Mol. *Naphthalinverb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{10}H_8$, tiefgelbe Nadeln, F. 165°. — *Phenanthrenverb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{14}H_{10}$, dunkelorange Nadeln, F. 190°. — *Anthracenverb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{14}H_{10}$, braunrote Nadeln, F. 193°. — Beim Versuch zur Darst. eines gemischten Additionsprod. mit Anthracen und Naphthalin entstand eine Verb. von 2 Mol. Hexanitroazobenzol und 1 Mol. *Anthracen*, schwarze Nadeln. — *α-Nitronaphthalinverb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{10}H_7 \cdot NO_2$, gelbe Prismen, F. 124°. — *α-Naphtholäthyläther verb.*, (2 Mol.), orange Nädelchen, F. 158°. — *β-Naphtholäthyläther verb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{10}H_7 \cdot OCH_3$, orange Blättchen, F. 137°. — *α-Naphthylaminverb.*, $C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{10}H_7 \cdot NH_2$, violette Schuppen,

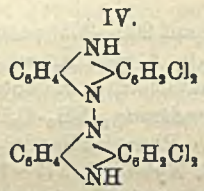
unl. in fast sämtlichen Lösungsmitteln, daher als Reagens auf jede der beiden Komponenten verwendbar; sehr beständig, wird nur durch starke SS. aufgespalten. F. 154° unter Zers.

Einw. von primären, aromatischen Aminen auf Hexanitroazobenzol. Mit Ausnahme des α-Naphthylamins reagieren die primären Amine meist schon in der Kälte in ziemlich komplizierter Weise. Eingehend wurde die Einw. von Anilin auf Hexanitroazobenzol studiert. Dabei erhält man Aminoazobenzol, Pikrylanilin, symm. Trinitrobenzol u. *Tetranitrohydrodiphenazin*, $C_{24}H_{14}O_8N_8$ = III., das auch aus Hexanitrohydrazobenzol mit Anilin entsteht; stark glänzende, blauviolette Blättchen (aus sd. Äthylenbromid, Chlorbenzol oder Xylol), F. ca. 280°, zers. sich bei 291°; swl. in A., Ä., Aceton. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist braun und wird beim Stehen oliv. SS. sind ohne Einw.; kochende Alkalien bewirken Zers. Zur rationellen Darst. des Körpers trägt man 2 g Hexanitroazobenzol portionenweise unter Schütteln in ein sd. Gemisch von 10 ccm Anilin und 10 ccm Toluol, versetzt nach dem Aufhören der N-Entw. mit 50 ccm Ä. und filtriert. — Durch energische Reduktion entstehen NH_3, Anilin etc.; beim 3—3½-stdg. Erhitzen mit alkoh. HCl im Rohr auf 160° entsteht unter ziemlich glattem Ersatz der 4 NO_2-Gruppen durch Cl *Tetrachlorhydrodiphenazin*, $C_{24}H_{14}N_4Cl_4$ = IV.; rote Nädelchen mit grünem Reflex (aus sd. Xylol oder Chlorbenzol mit Ä. oder A.), weinrot l. in organischen Lösungsmitteln; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen rot. F. gegen 350°.

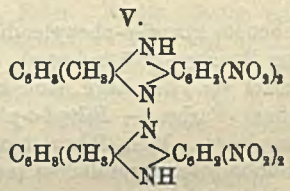
III.



IV.



V.

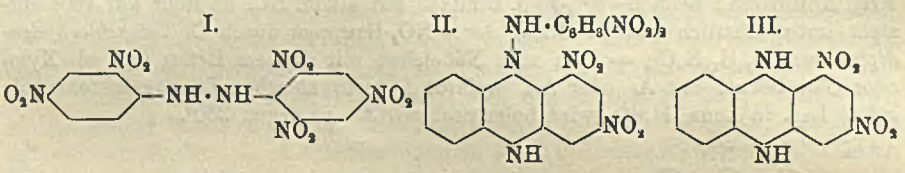


Tetranitrohydrodi-o-toluphenazin, $C_{26}H_{18}O_8N_8$ = V., aus Hexanitroazobenzol u. o-Toluidin in Toluol bei 110°; kupferglänzende Blättchen (aus sd. Xylol), fast unl. in A., Ä., Aceton etc. Die Lsg. in organischen Solvenzien ist blau, in konz. H_2SO_4 rot, beim Stehen braun. — Mit m-Toluidin entsteht analog *Tetranitrohydrodi-m-toluphenazin*, $C_{26}H_{18}O_8N_8$; dunkelblaue, fast schwarze Nadeln (aus Xylol); die braune Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit $SnCl_2$ rot, dann grün. — In den Mutterlaugen findet sich das mit dem Prod. aus m-Toluidin und Pikrylchlorid identische *Pikryl-m-toluidin*, $C_{13}H_{10}O_8N_4$; goldgelbe Blättchen (aus Aceton oder A.), F. 126°. — *Tetranitrohydrodi-p-toluphenazin*, $C_{26}H_{18}O_8N_8$, blauviolette Schüppchen (aus der blauen Lsg. in Toluol), olivgrün l. in konz. H_2SO_4; mit $SnCl_2$ wird die Lsg. grün, dann rot. — *Tetranitrohydrodi-β-naphthophenazin*, $C_{32}H_{18}O_8N_8$, grünliche Nädelchen (aus viel sd. Xylol), schwerer l. als die Diazine der Benzolreihe; braunrot l. in konz. H_2SO_4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1295—1305. 9/5. [6/4.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

H. Leemann u. Eug. Grandmougin, *Über 2,4,2',4',6'-Pentanitroazobenzol.* Die Verb. zeigt ähnliche Rk. wie das Hexanitroderivat (vgl. vorstehendes Referat). — *2,4,2',4',6'-Pentanitrohydroazobenzol* (vgl. CIUCSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 133; C. **1907**. II. 1063) $C_{12}H_7O_{10}N_7$ = I., entsteht durch inniges Verreiben von 1/100 Mol. 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 1/100 Mol. Pikrylchlorid und 2-stünd. Erhitzen auf 110—120°; gelbe Nadeln (aus Nitrobzl.-A.), F. 225°; wl. in Ä., A., leichter in Aceton, Xylol u. Nitrobenzol. Aus Pikrylhydrazin u. Chlor- oder Brom-

dinitrobenzol ist es nicht darstellbar, ebensowenig aus Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol und Hydrazinhydrat. — $K \cdot C_{12}H_6O_{10}N_7$, dunkles, krystallinisches Pulver, rot l. in W. und A. Das Di-K-Salz ist blau l. und wird leicht hydrolytisch gespalten. — Durch $^1/_4$-stünd. Kochen des Hydrazokörpers in Aceton mit dem doppelten Gewicht PbO_2 erhält man *Pentanitroazobenzol*, $C_{12}H_5O_{10}N_7$; orange Nadeln (aus Eg.), F. 213°; wl. in A., Ä., Bzl., leichter in Aceton, Eg., Nitrobenzol etc.); durch konz. HNO_3 + CrO_3 nicht zur Azoxyverb. oxydierbar.

Durch Einw. von Anilin bei 100—115° entsteht *N-Dinitroanilinodinitrodihydrophenazin*, $C_{18}H_{11}O_8N_7$ = II., dessen Konstitution aus der Ähnlichkeit mit N-Phenyldinitrodihydrophenazin (KEHRMANN, MESSINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2372; C. **93**. II. 1003) folgt; blaue, kupferglänzende Schüppchen (aus Bzl.-A.), fast unl. in A. u. Ä., in Bzl., Aceton, Chlorbenzol, Äthylenbromid etc. kalt mit blauvioletter, h. mit rotvioletter Farbe l. Die olivgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen grasgrün. — Als Muttersubstanz der Gruppe kann man das *Dinitrodihydrophenazin*, $C_{12}H_8O_4N_4$ = III., betrachten, das durch rasches Erhitzen von mit Naphthalin ver-



riebenem Pikryl-o-phenylendiamin auf 200—205° entsteht; kupferglänzende Blättchen (aus Benzoesäureäthylester), unl. in A. und Ä., wl. in Aceton, leichter in Chlorbenzol etc.; die Lsgg. sind k. blauviolett, h. rotviolett. Konz. H_2SO_4 löst mit olivgrüner Farbe. — *Pikryl-o-phenylendiamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, erhält man aus je $^1/_{100}$ Mol. Pikrylchlorid, o-Phenylendiamin und K-Acetat in A. bei 50°; zinnoberrote Kryställchen (aus sd. Xylol), F. 177—178° unter Schäumen; wl. in Ä. und A., leichter in Aceton, Xylol und Nitrobenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1306—9. 9/5. [6/4.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

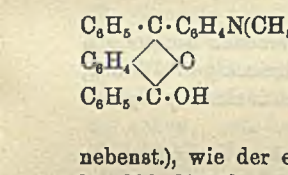
Eug. Grandmougin, *Über eine Reaktion zwischen Diazokörpern und Azofarbstoffen.* Ähnliche Beobachtungen wie LWOW (S. 1770) machten GRANDMOUGIN, GUISAN u. FREIMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3453; C. **1907**. II. 1505), ferner NOELTING und GRANDMOUGIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1602; C. **91**. II. 169). Im letzteren Falle wurde auch der Verbleib des als Diazoverb. verdrängten Azorestes nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1403. 9/5. 25/4. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Marcel Guerbet, *Einwirkung des Natriumbenzylats auf den Äthyl-, Propyl- und Benzylalkohol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 500—5. 20/4. — C. **1908**. I. 1388.) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Fixierung der Cyanwasserstoffsäure durch die Benzoylacrylsäure.* (Vgl. S. 1175 und 1458.) Löst man Benzoylacrylsäure in der äquivalenten Menge 10%ig. KCN-Lsg. und säuert die Lsg. nach 24 Stdn. mit HCl an, so erhält man *α-Cyanbenzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOH$, F. der wasserhaltigen S. 70°, der wasserfreien S. 103°, identisch mit der *Phenacylcyanessigsäure* von KLOBB vom F. 69°, bezw. 99—100°. Bei der Verseifung mittels verd., h. Natronlauge liefert die α-Cyanbenzoylpropionsäure neben größeren Mengen von Benzoylpropionsäure die *α-Carboxylbenzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, F. 174°, identisch mit der *β-Benzoylisobernsteinsäure* von KUES u. PAAL vom F. 178—179°. Letztere

S. geht unter dem Einfluß von Na-Amalgam in das *Lacton der α-Carboxylhydrobenzoylpropionsäure* (*γ-Phenyl-γ-oxy-α-carboxylbutansäure*), $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CO \cdot O}$, F. 106°, wl. in Ä. u. Bzl., ll. in A., swl. in k. W., über. Unter den gleichen Bedingungen liefert die α-Cyanbenzoylpropionsäure das *Lacton der α-Cyanhydrobenzoylpropionsäure* (*γ-Phenyl-γ-oxy-α-cyanbutansäure*), $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot O}$, F. 132°, wl. in Ä. und Bzl., ll. in A., unl. in W. und k. Alkalicarbonatlsgg. Sd., 10%ig. HCl überführt das letztere Lacton in das vorhergehende. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 936—37. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. Pérard, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den zweiten Methylester der p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure.* Vf. hat nach dem von H. MEYER für den zweiten Methylester der o-Benzoylbenzoesäure angegebenen Verf. (Monatshefte f. Chemie **25**. 475; C. **1904**. II. 336) den zweiten Methylester der p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure dargestellt. Der erste Methylester der letztgenannten S., F. 118°, ist bereits von HALLER und GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 205) beschrieben worden. Man versetzt ein Gemisch von 20 g reiner p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure und 50 ccm trocknem CS_2 mit einem solchen von 20 g Thionylchlorid und 50 ccm CS_2, evakuiert bei gelinder Wärme und gibt zu dem orangegelben, öligen, SO_2-freien Rückstand 100 ccm absol. Holzgeist. Durch Zers. der resultierenden Lsg. mittels k., konz. Sodalsg. erhält man den gewünschten zweiten Ester. Breite, fettig anzufühlende Blättchen aus sd. Holzgeist, F. 116°, swl. in Ä., ll. in Bzl. Dieser Ester vom F. 116° liefert bei der Einw. von C_6H_5MgBr die gleiche *Verb.* vom F. 194° (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 237; C. **1906**. II. 882; Formel nebenst.), wie der erste Ester vom F. 118°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 934 bis 936. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.



A. Reychler, *Über einige Derivate des Cumarins.* Die Umwandlung des Cumarins in *Cumarsäure* nach dem Verf. von EBERT gelingt sehr gut, wenn man absol. A. benutzt. Man erhitzt eine Lsg. von 4,6 g Na in 55 g absol. A. mehrere Stunden mit 14,6 g Cumarin am Rückflußkühler, verdampft nach Zusatz von etwas W. den größten Teil des A., nimmt den Rückstand in 1 l sd. W. auf und säuert die Lsg. mit HCl an. Ausbeute 87%. — Versetzt man eine Lsg. von 9,2 g Na in 110 g absol. A. nacheinander mit 29,2 g Cumarin und 59 g Jodmethyl, so tritt unter Wärmeentw. Rk. ein; nach 12-std. Stehen erhitzt man während 2 Stunden am Rückflußkühler, entfernt den größten Teil des A., verdünnt mit W. u. schüttelt mit Ä. aus. Verdampft man den Ä. der äth. Schicht, bis die Temperatur der Fl. 60° erreicht hat, und verseift den Rückstand durch eine Lsg. von 18 g NaOH in 50 g W. und 100 ccm A., so erhält man nach dem Ansäuern der Fl. mit HCl *Methylcumarsäure*, farblose Krystalle, F. 185—186°, in einer Ausbeute von 85%. Die Methylierung mittels Methylsulfat lieferte schlechtere Ausbeuten. — Führt man die Methylierung durch Jodmethyl in Ggw. von wss. A. aus, so entsteht *Methylcumarinsäure*, farblose, charakteristische Krystalle, aus PAe., F. 88—89°, in einer Ausbeute von 82%. Der *Methylcumarinsäuremethylester* scheint nicht ohne Zers. zu destillieren; das Destillat lieferte bei der Verseifung ziemlich viel Methylcumarsäure. Die Methylcumarinsäure wird durch Erhitzen mit einer konz. Alkalialkoholatlösung auf 80—90° nicht in die isomere Methylcumarsäure verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 177—80. Mai; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 551—56. 5/5.) DÜSTERBEHN.

W. Schkatelow, *Über die Eigenschaften des Harzes der verschiedenen Coniferen*

und über die Art der Behandlung des Harzsaftes von Pinus maritima, P. sylvestris und anderen Pinusarten. Vf. ist durch seine Studien über die Zus. des Harzes von Pinus sylvestris, wobei er nach verschiedenem Verf. eine Harzsäure erhielt, die in ihren Eigenschaften ganz ähnlich ist den von früheren Untersuchern beschriebenen Harzsäuren — der Abietin-, Sylvin- und Pimarsäure — zu der Vermutung gelangt, daß in allen gewöhnlichen Harzen, wie dem Kolophonium, dem Galipot, dem Harzsaft etc., dieselbe S. in isomeren Modifikationen vorkomme. Er hat daher in verschiedenen Gegenden Europas eigenhändig den Harzsaft folgender Coniferen: Pinus sylvestris, P. Laricio Pallasiana, P. Strobus, P. Abies, Larix sibirica, P. Cembra, P. maritima und Abies sibirica, gesammelt u. diesen, ebenso wie das Kolophonium, Galipot und Scharrharz (Barras) aus Bordeaux Terpentin und schließlich Kolophonium aus Deutschland (wahrscheinlich amerikanischen Ursprungs) eingehend untersucht. Aus all diesem Material erhielt Vf., je nach dem angewandten Verf., eine krystallinische Substanz mit sauren Eigenschaften in drei Modifikationen, und zwar:

1. als weißes Krystallpulver, u. Mk. länglich viereckige, manchmal auch achteckige Plättchen; F. 143—144°, $[\alpha]_D$ = —73,67° (*α-Sylvinsäure*);

2. durch langsame Krystallisation aus starkem A. in großen Krystallen, bei schneller Ausscheidung aus verd. A. in dreieckigen Plättchen. Die (von GLINKA bestimmte) Krystallform — monoklin hemimorph — ist die gleiche, die MACH für seine Abietinsäure und ebenso LEVY angegeben hat. F. 160°, $[\alpha]_D$ = —92,5° (*β-Sylvinsäure*);

3. in langen Nadeln (hexaedrischen Prismen mit nach verschiedenen Richtungen abgeschrägten Enden; bei schnellerer Krystallisation erhält man dreieckige Plättchen, deren einer Winkel abgeschnitten erscheint). F. 179—180°; optisch inaktiv (*γ-Sylvinsäure*; Pyromarsäure LAURENTs).

Eine rechtsdrehende krystallinische Substanz konnte Vf. nicht isolieren; dagegen fand sich neben diesen isomeren SS. in allen rohen Prodd., so im Kolophonium, Galipot (Barras) u. Terpentin ein gelbes Harz mit sauren Eigenschaften, das UNVERDORBEN *Pininsäure* genannt hat. Diese S. ist nicht krystallisierbar, man erhält sie in beträchtlicheren Mengen, wenn das Ausgangsmaterial älter und mehr gefärbt ist; so enthält Galipot davon mehr als der Harzbalsam, und dieser letztere am Ende des Sommers mehr als zu Beginn. Die Unterss. des Vfs. haben gezeigt, daß diese gelbe S. (oder Säuregemisch?) aus jeder der oben erwähnten Modifikationen der Harzsäure durch Oxydation an der Luft entsteht. Die Fähigkeit, sich an der Luft zu oxydieren, ist bei allen drei Modifikationen beträchtlich, die krystallisierte schneeweiße S. wird selbst in mit Stopfen verschlossenen Gefäßen immer gelber, man kann sie daher nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. Wenn man die S. befeuchtet dem Lichte aussetzt, so läßt sich alsbald die B. von H_2O_2 nachweisen. Bei dieser Veränderlichkeit der freien S. — die Salze sind wesentlich beständiger — bietet ihr Studium und die Ermittlung ihrer Zus. durch Elementaranalyse große Schwierigkeiten, so daß die Formel der freien S. noch nicht als festgestellt gelten kann.

Anfangs stellte Vf. die S. nach dem Verf. von UNVERDORBEN, ROSE u. MALY aus Kolophonium oder Burgunderpech dar, aber die Ausbeute war sehr gering; nach Angabe der älteren Autoren ist die Krystallisation in Ggw. von HCl oder H_2SO_4 günstiger, aber man erhält dabei die Substanz in anderer Krystallform (*β*-Modifikation). Bei der Dest. der ersten und zweiten Modifikation erhält man ein Öl, und wenn man dies mit A. behandelt, so resultiert die dritte (*γ*-) Modifikation. Aus einigem Material, so aus dem Harze von Pinus Cembra und Larix sibirica, konnte Vf. die zweite Modifikation isolieren, ohne vorher mit SS. behandelt zu haben.

Bei der Analyse der freien S. und ihrer Salze zeigte es sich, daß die dabei erzielten Ergebnisse nicht miteinander übereinstimmen (bezüglich der Salze, die Vf. meist einer vollständigen Analyse unterwarf, sei auf das Original verwiesen); während nämlich die Analysen der Salze hinreichend auf die Formel des Säurehydrats $C_{20}H_{30}O_3$ stimmen, deuten diejenigen der freien Säure vielmehr auf ein Anhydrid hin, für das Vf. früher die Zus. $2C_{20}H_{30}O_3 - H_2O = C_{40}H_{58}O_5$ angenommen hatte Nach Molekulargewichtsbestst., die die Werte 290,8—302,6 ergeben haben, muß indessen diese Annahme fallen gelassen und eher die Formel $C_{20}H_{28}O_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ in Betracht gezogen werden. Das Studium der Salze hat der Vf. weiterhin bestärkt in der Annahme, daß man es in der S. mit einer anhydridartigen Substanz zu tun hat, denn wenn man zu einer wss. oder verd.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes der Harzsäure Mineralsäure hinzufügt, so erhält man eine anfangs ölige, erst nach und nach fest werdende M.; es scheinen sich also folgende Rkk. abzuspielen:

$C_{20}H_{29}O_3Na + HCl = NaCl + C_{20}H_{30}O_3$, u. dann: $C_{20}H_{30}O_3 = C_{20}H_{28}O_2 + H_2O$.

Die krystallinische Verb. ist ungesättigt, dafür spricht einmal ihr großes Autoxydationsvermögen, dann aber auch der Umstand, daß sie 160% Jod aufzunehmen vermag; danach sollte sie 2 Doppelbindungen enthalten.

Nach neueren Beobachtungen des Vfs. läßt sich β-Sylvinsäure — und zwar in höchst reinem Zustande — auch dadurch erhalten, daß man durch eine mit wenig W. versetzte alkoh. Lsg. der rohen α-Säure einen Strom von SO_2 leitet und dann abkühlt; die schweflige S. wirkt dabei außer als S. auch als Reduktionsmittel.

Die Schwierigkeiten bei der Unters. und die Widersprüche in den Angaben über die Harzsäuren finden nach Vf. ihre Erklärung einmal in der Unbeständigkeit der rohen, und besonders der in reinem Zustande erhaltenen Materialien, sodann aber auch in den Veränderungen, die SS., Wärme, Alkalien etc. hervorrufen; letztere lassen sich am besten durch Best. des Drehungsvermögens feststellen. Schmilzt man nämlich α-Sylvinsäure (von P. sylvestris), so erhält man ein helles Kolophonium mit $[\alpha]_D = -73{,}5°$. Dieselbe S. aus P. Abies (Abies excelsa) gibt ein Kolophon mit $[\alpha]_D = -74{,}1°$; erhitzt man dieses einige Zeit im Luftbade auf 170°, so erniedrigt sich das Drehungsvermögen auf —60°, und es fällt weiter bis auf —18°, wenn abermals $1\,{}^1/_2$ Stde. auf 180—190° erhitzt wird. Erhitzt man dann noch weiter, so erhält man inaktive S., wie sich auch γ-Säure durch Dest. der α-Säure erhalten läßt.

Eigenschaften des Harzsaftes verschiedener Pinusarten. a) Von P. sylvestris. Gesammelt in der Gegend von Nowo-Alexandria und im Gouvernement Perm; gibt bei der Dest. mit Wasserdampf 15—16% Terpentinöl mit $[\alpha]_D = +22°$, bezw. +24°, oder über NaOH rektifiziert $[\alpha]_D = +25{,}1°$; D^{15}. 0,867. Die S. des Harzsaftes ist α-Sylvinsäure, und dieser enthält in frischem Zustande davon ungefähr 75%. — b) Von P. Abies (Abies excelsa). Liefert nur sehr wenig Harz, doch ist dieses beständiger als dasjenige von Kiefern. Der Harzsaft enthält ungefähr 13,4% Öl mit D^{15}. 0,873 u. $[\alpha]_D = -13{,}2°$. Im Harzsafte kommt α-Sylvinsäure mit F. 143° und $[\alpha]_D = -74{,}1°$ vor. — c) Von Larix sibirica. Gibt nur wenig Harzsaft mit 14,13% Öl (D^{19}. 0,870; $[\alpha]_D = -14{,}3°$); die in ihm enthaltene Harzsäure ist β-Sylvinsäure. — d) Von Pinus Cembra (sibirische Ceder). Von der asiatischen Seite des Ural stammend; war stark oxydiert und enthielt nur 6% Öl mit D^{15}. 0,865 u. $[\alpha]_D = +14{,}04°$. Eine andere Portion enthielt 20% Öl mit Kp. 155—156° und fast konstantem $[\alpha]_D = +17°$. Aus dem festen Harz ließ sich β-Sylvinsäure isolieren. — e) Von Pinus taurica (P. Laricio Pallasiana). Diese Art ist sehr verbreitet auf der Südküste der Krim und auf den Bergen des Kaukasus; sie gibt in reichlicher Menge ein Harz, das demjenigen von P. maritima gleicht.

Der Harzsaft enthält im Mittel 20% Öl mit D^{10}. 0,861 und $[\alpha]_D$ = —75,9°; im festen Harz ist α-Sylvinsäure enthalten. — f) Von Abies sibirica. Der Harzsaft findet sich in der Rinde in Harzbeulen, die aufgestochen und ausgekratzt werden; er ist fl., klar, sehr aromatisch und enthält 28% Öl mit D^{19}. 0,8751 und $[\alpha]_D$ = —35,6, aber keine krystallisierbaren Körper. — g) Von P. Strobus. Der Harzsaft dieser Art ist demjenigen der gewöhnlichen Pinusarten sehr ähnlich und enthält α-Sylvinsäure.

Zum Schlusse empfiehlt Vf., auf Grund seiner Beobachtungen über den Harzsaft und das Harz der Coniferen, den Harzsaft wegen der großen Oxydierbarkeit des Harzes so oft wie möglich, und zwar in den HUGUESschen Topf einzusammeln, wobei man jedesmal die auf dem Holze fest gewordenen Anteile mittels geeigneten Werkzeugs entfernt. Auf diese Weise erhöht man die Ausbeute an Öl und vermeidet die B. von Galipot oder Barras. Die zur Aufbewahrung dienenden größeren Gefäße sollten mit gut schließenden Deckeln versehen sein.

Aus dem in der Wärme durchgeseihten Harzsaft läßt sich, wenn er nach einiger Zeit krystallinisch geworden ist, die Sylvinsäure in großen Mengen und in ziemlich reinem Zustande durch Abpressen gewinnen; diese schm. sehr ruhig und ohne Blasenbildung zu einem ganz farblosen Kolophonium, so daß es möglich ist, aus dem Harzsafte verschiedene Qualitäten dieses Körpers zu erzeugen. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 217—27. April. Nowo-Alexandria. Ackerbau- und Forst-Inst.)
HELLE.

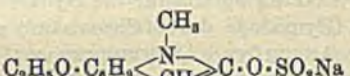
G. Darzens u. H. Rost, *Neue Methode zur Darstellung der Naphthalinhomologen.* Die durch Einw. der Säurechloride auf Naphthalin in Ggw. von $AlCl_3$ in guter Ausbeute entstehenden und mit Hilfe ihrer Pikrate leicht zu trennenden *Naphthylalkylketone* lassen sich nach dem Verf. von SABATIER u. SENDERENS durch H in Ggw. von fein verteiltem Ni bei 180° glatt zu den entsprechenden Naphthalinhomologen reduzieren. So liefern die beiden Acetylnaphthaline α-, bezw. β-*Äthylnaphthalin*, die beiden Isobutyrylnaphthaline das α-*Isobutylnaphthalin*, bewegliche, petroleumartig riechende Fl., Kp_{11}. 136—138°, bezw. das β-*Isobutylnaphthalin*, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp_6. 112—113°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 933—34. [4/5.].)
DÜSTERBEHN.

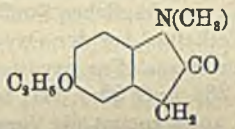
O. Hinsberg, *Über Glykokoll- und Indolderivate.* Durch *Rk. von aromatischen Aminbasen mit Glyoxalnatriumdisulfit* entstehen teils Derivate des Glykokolls, teils, unter Ringschließung, sogenannte *Indolsulfosäuren*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Literatur s. Original) hat Vf. die Einw.-Prodd. von Glyoxalnatriumdisulfit auf einige kompliziertere aromatische Amine untersucht. Monomethyl-p-phenetidin liefert eine Indolsulfosäure; Aminophenol und Dimethylphenylendiamin gehen ausschließlich in Derivate des Glykokolls über; mit Aminochinolin entsteht die Verb. $\left(\cdot CH<\begin{matrix}NH\cdot C_9H_6N\\O\cdot SO_2H\end{matrix}\right)_2$, die einigen Aufschluß über den Mechanismus der Rk. gibt. Sehr wahrscheinlich beginnt die Einw. stets mit dem Ersatz einer oder beider OH-Gruppen durch den substituierten Ammoniakrest; ist die entstehende Verb. swl., so fällt sie aus und wird nicht weiter verändert. Bleibt sie dagegen in Lsg., so bildet sich entweder durch Abspaltung von $NaHSO_3$ und intramolekulare Atomverschiebung ein Glykokollderivat oder durch Ringschließung etc. ein Indolderivat.

Erwärmt man Glyoxalnatriumdisulfit mit Anilin in W. 20 Stdn. lang auf dem Wasserbade, so bildet sich neben *Phenylglykokollanilid* auch *Phenylglykokoll*. Man isoliert letzteres, indem man von dem ausgeschiedenen Anilid abfiltriert, das Filtrat eindampft, u. den Rückstand mit 80%igem A. auskocht. Der Abdampfrückstand der alkoh. Lsg. liefert, in wenig W. gelöst u. mit Essigsäure angesäuert, Krystalle

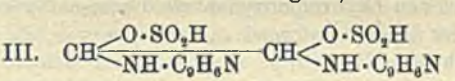
von Phenylglykokoll. — Durch 8-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von p-Aminophenol und Glyoxalnatriumdisulfit in verd. A. erhält man das *p-Oxyanilid der p-Oxyanilinoessigsäure,* $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$; Nadeln aus verd A.; F. 190°; ll. in A., wl. in W. Löst sich sowohl in NaOH (zu einem ll. Na-Salz), wie in Mineralsäuren; das Chlorhydrat krystallisiert aus W. in farblosen, zwl. Nädelchen. Beim Kochen mit $FeCl_3$ und wenig HCl tritt Chinongeruch auf; mit Ferrocyankalium und Alkali entsteht dunkelbraune Fällung. — Gleichzeitig mit obiger Verb. bildet sich *p-Oxyphenylglycin;* aus dem stark eingedampften Filtrat des Oxyanilids krystallisiert es in Form seines ll. Na-Salzes, dessen Lsg. in verd. HCl, beim Eindunsten das salzsaure Salz in farblosen Nadeln liefert; durch Einw. von konz. Natriumacetatlsg. wird hieraus das Glycinderivat abgeschieden (Zers.-Punkt 240°). — Unter Entw. von SO_2 entsteht innerhalb 12 Stdn. aus Glyoxalnatriumdisulfit u. p-Aminodimethylanilin in W. *Tetramethyldiaminodiphenylglykokollamid,* $N(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 173°; ll. in A., wl. in W. Färbt sich an der Luft rasch bräunlich; das in W. ll. Chlorhydrat wird in Lsg. durch wenig $FeCl_3$ rot, durch einen Überschuß gelb; $NaNO_2$ fällt ein gelbrotes Nitrosamin.

p-Äthoxy-N-methyloxindolschwefligsaures Natrium (I.), durch 24-stdg. Erwärmen von Monomethylphenetidin u. Glyoxalnatriumdisulfit in verd. A.; farblose Krystalle aus h. W.; wl. in k., mäßig l. in h. W. — Kocht man die konz., wss., mit HCl im Überschuß versetzte Lsg. 2—3 Min. lang und setzt nach dem Erkalten NaOH zu, so erhält man *p-Äthoxy-N-methyloxindol* (II.); dicke Prismen aus W., Nädelchen

I. 

II. 

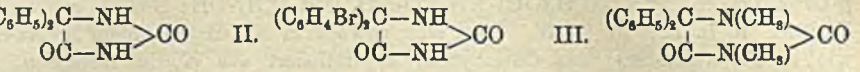
aus verd. A.; F. 94°; wl. in k. W.; ll. in A. u. Ä.; besitzt bitteren, etwas kratzenden Geschmack. Konz. HCl löst, anscheinend unter Salzbildung; h. NaOH bewirkt, bei kurzer Dauer der Einw., keine Veränderung. — Ein Isonitrosoderivat entsteht beim Behandeln der konz., salzsauren Lsg. mit $NaNO_2$; gelbe Abscheidung, die bald in ein rotes Pulver übergeht; F. 254° unter Zers.; l. in A. (rot). — 6-Aminochinolin liefert mit Glyoxalnatriumdisulfit in W. bei 100° *Glyoxaldisulfitaminochinolin* (III.), das durch

III. 

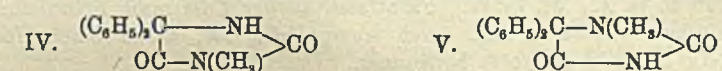
Fällen aus der Lsg. in Soda mit Essigsäure gereinigt wird. Intensiv gelbes, krystallinisches Pulver; verkohlt bei hoher Temperatur; kaum l. in W., A. und Bzl. Die Lsgg. in NaOH, Soda und NH_3 sind farblos; die beiden ersten werden durch Erwärmen rasch verändert. Die Verb. zerfällt durch h. SS. leicht in ihre Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1367—73. 9/5. [6/4.] Freiburg i. B.) Jost.

Heinrich Biltz, *Über die Konstitution der Einwirkungsprodukte von substituierten Harnstoffen auf Benzil und über einige neue Methoden zur Darstellung der 5,5-Diphenylhydantoine.* (Mit **Rimpel** bearbeitet.) Durch die Synthese der vom Vf. früher (S. 846) durch Einw. von Benzil auf s. Dimethylharnstoff erhaltenen und als ein Glykoloxyd aufgefaßten Verb. $C_{17}H_{16}O_3N_2$, durch Angeli (S. 1836) aus Benzilsäure u. s. Dimethylharnstoff erscheint die Hydantoinformel der Stoffe recht wahrscheinlich gemacht, zumal früher Anschütz (Liebigs Ann. **254**. 258; C. **89**. II. 1024) eine ähnliche Umlagerung bei der B. von Hydantoin aus Dioxyweinsäure u. Harnstoff beobachtet hat, aber noch nicht bewiesen, da die Umlagerung der Pina-

koline zuweilen reversibel ist. Das Verhalten der Stoffe selbst stützt jedoch stark die Hydantoinformel; denn analoge Stoffe, das 5,5-Diphenylhydantoin (I.) und das



5,5-Bis-p-bromphenylhydantoin (II.), sind in NaOH l., was der Glyoxalonoxydformel widerspricht, aber mit der Hydantoinformel im Einklang steht, da in diesem Fall das Imidwasserstoffatom zwischen den zwei CO-Gruppen durch Metalle ersetzbar ist und mit Alkalien so wasserlösliche Salze entstehen. Ist der H aber durch Alkyl ersetzt, so ist Salzbildung und Wasserlöslichkeit ausgeschlossen, wie es auch bei den in kaltem NaOH unlöslichen Verbindungen III. und IV. der Fall ist. Auf einer Verseifung zu Hydantoinsäuren kann die Löslichkeit der Hydantoine in NaOH nicht beruhen, da dann auch die am N substituierten Hydantoine in NaOH l. sein müßten. Auch entstehen beim Schütteln einer alkal., wss. Lsg. von



Diphenylhydantoin mit Methyl- oder Äthylsulfat die am N substituierten Monoalkylderivate des Diphenylhydantoins (vergl. IV.), und nicht die Ester einer Hydantoinsäure; aus dieser Synthese folgt unter Benutzung der aufgestellten Gesetzmäßigkeit die Formel IV.; ein Körper V., der in NaOH l. sein und mit Methylsulfat die Verb. III. geben müßte, ist noch nicht erhalten worden, würde aber für den Strukturbeweis der fraglichen Stoffe wichtig sein. — Weiter spricht für die Hydantoinformel das Verhalten bei der Oxydation; während Glyoxalone durch Chromsäure zu diacylierten Harnstoffen oxydiert werden (vergl. ANSCHÜTZ u. SCHWICKERATH, LIEBIGS Ann. **284**. 9; C. **95**. I. 541), ist das bei dem Wasserabspaltungsprod. des Glykols nicht der Fall; auch kommt die Verschiedenheit der beiden Methylgruppen in diesem Körper, von denen die eine bei der Oxydation zur Formylgruppe oxydiert wird, während die andere unverändert bleibt, in der unsymm. Hydantoinformel zum Ausdruck. Zu derselben Anschauung führt das Verhalten bei der Oxydation mit HNO_3 u. bei der Acetylierung. Während bei letzterer die freien Imidogruppen in den Glyoxalonen sämtlich acetylierbar sind, und die Acetylgruppen bei der Verseifung gleichzeitig abgespalten werden, ließ sich bei den Glyoxalonoxyden ein Unterschied konstatieren, wie es auch bei Annahme der Hydantoinformel zu erwarten war, da die zwischen den beiden CO-Gruppen stehende NH-Gruppe nicht oder nur schwer zu acetylieren sein mußte.

Anschließend teilt Vf. eine neue Methode zur Darst. von *Hydantoinen* mit, die darin besteht, daß *Benzil* oder substituierte Benzile, bezw. andere α-Diketone mit Harnstoff oder monosubstituierten Harnstoffen in alkal. Lsg. unter Zusatz von NaOH oder KOH einige Stunden gekocht werden; Benzilsäure vereinigt sich unter gleichen Umständen nicht mit den Harnstoffen zu Hydantoinen. Die Synthese der Diphenylhydantoine nach ANGELI aus Benzilsäure scheint also nur unter dem energischen Einfluß einer höheren Temperatur zu erfolgen. Die Rk. ist so zu erklären, daß sich das Benzil mit dem Harnstoff zunächst zum Glyoxalonglykol zusammenlagert, und dieses sich sofort unter dem Einfluß des Alkalis zum beständigen Hydantoin umlagert; wird die Kondensation in Abwesenheit von Alkali vorgenommen, so entstehen, wie früher (S. 373) beschrieben wurde, Acetylendiureine. Diese Auffassung wurde dadurch bestätigt, daß bei der Einw. von Benzil auf s. Dialkylharnstoffe die Glyoxalonglykole, die sich als einzige Prodd. der Umsetzung zunächst bilden, gefaßt wurden; diese werden, nach den früher angegebenen Methoden, durch Erhitzen bis zum F. etc. in die Hydantoine umgelagert.

Experimenteller Teil. *5,5-Diphenylhydantoin* (I.), $C_{15}H_{12}O_2N_2$. B. durch Kochen von Diphenylglyoxalonglykol oder seinen Äthern in A. mit KOH oder durch Kochen einer Lsg. von Benzil u. Harnstoff in A. mit KOH; aus A. Krystalle, F. 286° (kurzes Thermometer) ohne Zers.; Ausbeute 0,55 g aus 1 g Diphenylglyoxalonglykol, bezw. 1,8 g aus 2 g Benzil + 1 g Harnstoff; im letzteren Fall bildeten sich auch 0,5 g Diphenylacetylendiurein. Das Diphenylhydantoin ist ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in W., ll. in verd. NaOH, nicht in Na_2CO_3-Lsg.; gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig, aus sd., konz. HNO_3 läßt es sich unverändert umkrystallisieren; es verändert sich nicht bei $^1/_2$-stdg. Kochen einer Lsg. mit CrO_3 in Eg.; bei gewöhnlichem Druck destilliert es unter geringer Zers. *Monoacetat*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, aus A. u. etwas W. fast rechteckige Täfelchen, aus Bzl. zugespitzte Nadeln, F. 215—217° ohne Zers., ll. in A. und Aceton, l. in Ä. und Bzl., swl. in Lg.; durch alkoh. KOH wird es leicht verseift. — *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin* (IV.). B. durch Schütteln von Diphenylhydantoin in verd. NaOH-Lsg. mit Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur in quantitativer Ausbeute oder durch Kochen einer Lsg. von 3 g Benzil und 2 g Monomethylharnstoff in A. mit KOH in einer Ausbeute von 3,6 g; unl. in verd. NaOH bei Zimmertemperatur, etwas bei Kochhitze. — *5,5-Diphenyl-3-äthylhydantoin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. B. in analoger Weise mittels Äthylsulfat bei 50°, aus A. durchsichtige Rhomboeder, F. 155° ohne Zers., ll. in A., Eg., Aceton und Bzl., schwerer in Ä., kaum in Lg.; Verhalten gegen NaOH wie die Methylverbindung.

5,5-Bis-p-bromphenylhydantoin (II.), $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$. B. als Nebenprod. beim Kochen von Diphenylglyoxalon mit Br, Eg. und W. neben Dibrombenzil und Dibromdiphenylacetylendiurein (vergl. Diss. EDLEFSEN, Kiel 1907, S. 20 u. 28), außerdem in guter Ausbeute bei $^1/_2$-stdg. Kochen einer Lsg. von Dibromdiphenylglyoxalonglykol oder dessen Äthern mit alkoh. KOH-Lsg., oder drittens durch 2-stdg. Kochen einer Lsg. von 5 g Dibrombenzil u. 3 g Harnstoff in A. mit KOH in einer Ausbeute von 3,2 g; bei letzterer Darst. wurden noch 0,5 g eines sattgelben, aus A. krystallisierenden, hochschm. Körpers u. 0,8 g p-Brombenzoesäure isoliert. Aus A. Rhomboeder, F. 307° am langen, 310° am kurzen Thermometer ohne Zers.; l. in sd. A. 1,4 : 100, etwas mehr in Eg., in den übrigen Lösungsmitteln swl. oder unl.; in verd. wss. NaOH löst es sich langsam, aber reichlich bei Zimmertemperatur auf u. fällt beim Ansäuern mit CO_2 oder anderen SS. wieder aus. Es destilliert unter Atmosphärendruck unter geringer Zers. *Diacetat*, $C_{19}H_{14}O_4N_2Br_2$. B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, schwer, am besten aus Acetonlsg., event. unter Zugabe von etwas A. umzukrystallisieren, Krystalle, F. 187° ohne Zers., ll. in den üblichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in A. Durch Ausfällen seiner Lsg. mit W. wird es leicht zu einem etwas beständigeren *Monoacetat*, $C_{17}H_{12}O_3N_2Br_2$, verseift, aus Bzl. farblose, flache, dachförmig endigende Prismen, F. 230° ohne Zers. Durch Verseifung mit KOH, zum Teil schon durch Umkrystallisieren aus A. wird Dibromdiphenylhydantoin zurückerhalten. Beim Kochen von Dibromdiphenylhydantoin mit einem Gemisch von Eg. und konz. HNO_3 wurde es nicht verändert; mit rauchender HNO_3 bildet sich ein Nitrierungsprod., das aus viel A. oder Eg. rhombische oder sechseckige Blättchen bildete und bei ca. 325° schmolz.

Bei der Oxydation von *4,5-Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalon* (1 g) durch Erwärmen mit CrO_3 u. Eg. auf dem Wasserbade wurde *Dibenzoyldimethylharnstoff*, $C_{17}H_{16}O_3N_2$, erhalten (0,9 g). Aus A. oder Methylalkohol Blättchen von rhombischem Umriß u. aus ihnen zusammengelagerte Tafelaggregate, oft mit Mutterlaugeneinschlüssen. F. 162—163° (kurzes Thermometer) ohne Zers., ll. in Eg., Bzl., Chlf. u. sd. A., l. in Essigsäureäthylester u. Methylalkohol, swl. in Ä. u. Lg. Beim Mischen mit wenig alkoh. KOH verseift er sich leicht zu Benzoesäure u. Dimethylharnstoff. Derselbe Dibenzoyldimethylharnstoff entstand auch bei der Oxydation des *4,5-Diphenyl-1,3-*

dimethylglyoxalonglykols mit Chromsäure. — Bei der Oxydation von *5,5-Diphenyl-1,3-dimethylhydantoins* (III.) durch Kochen mit Chromsäure in Eg.-Lsg entstand 5,5-Dimethyl-3-methylhydantoin u. als Hauptprod. *5,5-Dimethyl-1-formyl-3-methylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, die sich durch Krystallisation aus A. trennen ließen. Letzteres bildete aus Eg. rechteckige Täfelchen, manchmal mit abgestumpften Ecken, häufig Aggregate von solchen, F. 162—163° (kurzes Thermometer) ohne Zers., ll. in A. u. Eg., l. in Bzl., swl. in Ä., unl. in W.; es löst sich langsam in sd. n.-NaOH; aus dieser Lsg. fällt beim Ansäuern Diphenyl-3-methylhydantoin aus, das bei Zimmertemperatur in n.- oder 2 n.-NaOH unl. ist, aber langsam und unvollständig beim Kochen. Das 5,5-Diphenyl-1,3-dimethylhydantoin ist auch beim Kochen in wss. NaOH unl. Im Filtrate von der Verseifung des Formiats konnte Natriumformiat nachgewiesen werden. Das Dimethylformylmethylhydantoin spaltet sich beim Erwärmen glatt in CO u. Diphenylmethylhydantoin, wodurch sich die bei der Analyse zu niedrig gefundenen C-Werte erklären; aus Diphenylmethylhydantoin konnte es durch Kochen mit Ameisensäure nicht erhalten werden. — Bei der Oxydation von *Diphenylglyoxalon* oder *Dibromdiphenylglyoxalon* mit HNO_3 wurde Benzil in ca. 60 oder 80% Ausbeute erhalten. — *Diphenyldimethylhydantoin* wurde durch Kochen mit konz. HNO_3 nicht verändert, mit rauchender HNO_3 bildete sich ein Nitrierungsprod., aber keine Spur Benzil.

Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von 2,5 g Benzil u. 1 g Dimethylharnstoff mit KOH entstanden 3 g *Diphenyldimethylglyoxalonglykol* (F. 205°, kurzes Thermometer), analog wirkte Diäthylharnstoff; beide Glykole sind in wss. NaOH-Lsg. l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1379—93. 9/5. [8/4.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) Busch.

F. Rogozinski, *Zur Kenntnis der Eiweißpeptone.* 3. Mitteilung. (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 590; **9**. 168; C. **1906**. I. 566; **1907**. I. 483.) Die Arbeit ist eine Fortsetzung der von Raper (l. c.) begonnenen Unters. der Pepsinpeptone aus der Jodquecksilberkaliumfraktion der Bluteiweißverdauung. Von den auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in A. unterschiedenen Phenylisocyanatverbb. A_a, A_b, A_c untersucht Vf. die Verb. A_b. Die N-Verteilung in der Substanz war: NH_3-N 4,08%, Anilin-N 18,57%, Diamino-N 45,20%, Monoamino-N 32,16%. Nach der Hydrolyse mit konz. HCl konnten folgende Spaltprodd. nachgewiesen werden (die nur qualitativ charakterisierten Substanzen sind in Klammern angeführt): Histidin, Arginin, Glutaminsäure, (Prolin), Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, (Phenylalanin), (Valin oder Isoleucin), Anilin, Ammoniak. Ferner wurde eine stickstoffhaltige Base vom F. 231—233° isoliert. Auch eine stickstofffreie, gut krystallisierende S. wurde erhalten. F. 99—101°, ll. in Bzl. und Ä., swl. in PAe. Wegen des Gehaltes an Arginin und Histidin bezeichnet Vf. das Phenylisocyanatpepton A_b als *Arginin-Histidin-Pepton* im Gegensatz zu dem von Raper untersuchten Phenylisocyanatpepton A_c, das er aus analogem Grunde *Lysinpepton* nennt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 229—40. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) Abderhalden.

F. Rogozinski, *Zur Kenntnis der Eiweißpeptone.* 4. Mitteilung (vgl. vorstehendes Referat). Die bei der *Trypsinverdauung von Blutalbumin* entstehenden Peptone werden nach der von Hofmeister angegebenen Salz- und Schwermetallfällungsmethode bearbeitet, in ähnlicher Weise wie die von Stookey und Raper (l. c.) untersuchten Peptone der peptischen Verdauung. Die Unters. ist auf die letzte Fällungsfraktion, d. h. die in gesättigter Ammoniumsulfatlsg. durch Jodquecksilberjodkalium fällbaren Peptone beschränkt. Diese wird in 4 Fraktionen geteilt: 1. Ein in 10%ig. KJ-Lsg. unl. Teil; 2. ein in W. l. Teil (Fraktion B); 3. ein in 5%ig. Ammoniumcarbonatlsg. l. Teil (Fraktion A) und 4. ein in 20%ig. NH_3 l. Teil. Die 1. Fraktion der Jodquecksilberjodkaliumfällung (in 10%ig. KJ-Lsg.

unl.) gibt starke Biuretrk. Die Phenylisocyanatverb. (F. 120—140°) zeigt starke Xanthoproteinrk., schwache Biuret- und Millonsche Rk., keine Rkk. nach Molisch und Adamkiewicz. Die 2. Fraktion (B) wird mit Phenylisocyanat behandelt. Die sauren Verbb. werden durch Darst. der Ba-Salze (Fällung mit Ba-Acetat) gereinigt. Die Ba-freie Verb. ist ein wenig gefärbtes Pulver, gibt Millonsche, Biuret- und Xanthoproteinrk. Der F. 167—169° stimmt mit dem des Lysinpeptons der peptischen Verdauung (vgl. obiges Referat) überein. Die beiden Peptone sind vielleicht identisch. Aus dem Filtrat der Ba-Acetatfällung wird eine in Ä. l. krystallisierbare Verb. vom F. 168—170° isoliert (Xanthoproteinrk.) und ein in Ä. unl. gelbliches Pulver vom F. 110—140°, welches neben Biuret- und Xanthoproteinrk. die Rk. nach Adamkiewicz gibt. Die sauren Phenylisocyanatverbb. der 3. Fraktion (A) wurden auch durch Darst. der Ba-Salze gereinigt. Das Ba-freie gelbliche Pulver vom F. 155—160° gibt Biuret-, Xanthoproteinrk. und die Rk. nach Adamkiewicz. Die 4. Fraktion zeigt schwache Biuretrk. Sie wurde nicht näher untersucht. — Vf. gibt einen Überblick über den zeitlichen Verlauf der Fermentwrkg., indem das Hydrolysat gegen die fällenden Schwermetallsalzlsgg. ($CuSO_4$, Eisenammoniakalaun, Jodquecksilberjodkalium) ein sukzessives wechselndes Verhalten zeigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 241—54. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
Abderhalden.

Physiologische Chemie.

W. W. Lepeschkin, *Über den Turgordruck der vakuolisierten Zellen.* Die Erscheinung der Gewebestraffheit (Turgor u. Turgescenz) wird durch den Turgordruck, d. i. der gesamte vom Zelliuhalt auf die Zellwände ausgeübte Druck, und die Turgordehnung, die durch den Turgordruck veranlaßte, elastische relative Verlängerung der Zellwand in irgend einer Richtung, vollständig bestimmt. Von den den Turgordruck zusammensetzenden Kräften (wenigstens 4) behandelt Vf. den Zentraldruck, der aus der Kohäsion der Moleküle des zähflüssigen Plasmas entsteht, dessen Veränderungen jedoch für die Turgordruckänderung keine wesentliche Bedeutung haben kann, sowie den osmotischen Druck des Zellsaftes und der die Zellwand imbibierenden Fl. An der Hand theoretischer Erwägungen und Rechnungen und plasmolytischer Verss. zeigt Vf. die Abhängigkeit des osmotischen Druckes, der den Hauptanteil an dem Turgordruck der vakuolisierten Zelle ausmacht, von der Permeabilität des Plasmaschlauches für gel. Stoffe. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26**. 198—214. 23/4. [6/3.].)
Mach.

W. W. Lepeschkin, *Über die osmotischen Eigenschaften und den Turgordruck der Blattgelenkzellen der Leguminosen.* (Vgl. vorst. Ref.) Plasmolytische Studien an den Gelenkzellen von Mimosa pudica und sensitiva und Phaseolus multiflorus berechtigen zu dem Schluß, daß die Plasmamembran der Gelenkzellen eine ungewöhnlich starke Permeabilität für gel. Stoffe (außer Zucker) besitzt, und daß die Berücksichtigung dieser Permeabilität bei der Best. des osmotischen Druckes des Zellsaftes und der umgebenden Lsg. an den Blattgelenken besonders wichtig ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26**. 231—37. 23/4. [18/3.].)
Mach.

Oscar Loew, *Zur physiologischen Bedeutung der Katalase.* Vf. beleuchtet die neuen Hypothesen über die Bedeutung der Katalase und gibt eine Übersicht über die wichtigeren neu gefundenen Tatsachen, so die Arbeiten von F. Batelli und L. Stern (Arch. di Fisiologica **1905**; C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 923; **140**. 1197. 1352; **141**. 139; C. **1904**. I. 1532; **1905**. I. 1660; II. 60. 560), von Iscovesco u. a. Lesser (Ztschr. f. Biologie **49**. 575; C. **1907**. II. 549) suchte die vom Vf.

aufgestellte Ansicht über die Vorgänge bei der Katalasewirkung zu widerlegen, worauf Vf. seine Einwände darlegt. Ferner werden besprochen die Arbeiten von EWALD, ITALIE, CHODAT u. NEUHAUS, KASTLE u. LOEWENHART, LEO LIEBERMANN u. EULER. Bis jetzt hat man aber trotz der zahlreichen Arbeiten keinen anderen Anhaltspunkt für die Rolle der Katalase in den Organismen gewonnen, als die Eigenschaft, H_2O_2 mit großer Energie zu zers. Alle Verss., für die Katalase eine Funktion festzustellen, die nicht mit jener Eigenschaft zusammenhängt, müssen bis jetzt als gescheitert betrachtet werden. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 1—7. 9/5.) PROSKAUER.

Walter Jones u. **L. G. Rowntree**, *Die Guanylsäure der Milz.* Vff. berichten über die Darst. von Guanylsäure aus Schweinemilz, wodurch bewiesen werden konnte, daß diese S. nicht allein aus Ochsenpankreas dargestellt werden kann, auch nicht einer einzigen Tiergattung und einer bestimmten Drüse eigentümlich ist. Zwecks Darst. des Nucleoproteids wurden 14 kg frische Milz fein zerkleinert, mit 21 l destilliertem k. W. gut durchgerührt, schnell zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Es ist gleichgültig, ob warm oder kalt filtriert wird, da in beiden Fällen ein klares, gelbliches Filtrat erhalten wird, ganz im Gegensatz zu der Darst. aus Ochsenpankreas, wobei Vff. nur milchige Filtrate erzielen konnten. Das neutrale Filtrat wurde mit Essigsäure bis zu einem Gehalt von 5—10‰ versetzt, wobei sich ein gelatinöser Nd. abschied. Durch öfteres Auflösen in verd. NaOH-lauge und Ausfällen durch Essigsäure wurde das Rohprod. gereinigt. Das feuchte Nucleoproteid wurde durch Digerieren mit 50%ig. A. u. Steigern der Konzentration bis zum absol. A. entwässert. Bei direkter Verwendung von absol. A. wurde nur eine braune schmierige M. erhalten. Die Ausbeute an trockenem Nucleoproteid betrug aus 14 kg Milz 64 g. In 150 ccm 2%ig. KOH-lauge wurden 12 g des Proteids im siedenden Wasserbade gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und h. filtriert. Nach tagelangem Stehen setzte sich kein Nd. ab. Erst nach weiterem Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure schied sich aus der gelben Lsg. ein reichlicher, voluminöser, weißer Nd. von Guanylsäure ab. Aus 52 g Nucleoproteid 1,58 g reine Guanylsäure. Letztere stellt ein weißes Pulver dar, l. in h. W. Die Lsg. reagiert sauer, und gibt weder die Biuret- noch die MILLONsche Probe, dagegen zeigt sie alle von BANG beschriebenen Eigenschaften. Durch Hydrolyse mit 5%ig. H_2SO_4 im Wasserbade konnte GUANIN, dagegen keine Spur von Adenin aufgefunden werden. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Guanylsäuren weiter verbreitet sind, als man bisher annahm, und daß sie Bestandteile des *Zellkernes* sind. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 289 bis 295. April. [19/2.] JOHN HOPKINS Univ. Physiolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Eduard K. Dunham, *Die Isolierung der Carnaubasäure aus Ochsennieren.* Als Bestandteil eines Lipoids der Ochsennieren, welches ähnliche Lösungsverhältnisse wie das LIEBREICHsche Protegon aufwies, gelang es Vf. die Carnaubasäure zu isolieren. Die Darst. gelang durch Spaltung mit absol. A. der 2—5% alkoh. HCl oder den gleichen Gehalt an H_2SO_4 enthielt. Beim Abkühlen schied sich eine Mischung der S. und ihres Äthylesters aus. Durch Verseifung mit Natriumäthylat ließ sich daraus die freie S. gewinnen. F. 72,4°. Die S. und der Äthylester sind beide sll. in Ä. und Chlf, in h. A. Bzl., Aceton, Äthylacetat und Essigsäure. Das Silbersalz $AgC_{24}H_{47}O_2$ hat einen Silbergehalt 22,700%, gefunden wurden 22,833%. Der Äthylester der Carnaubasäure $C_2H_5 \cdot C_{24}H_{47}O_2$ wurde durch 5stündiges Erhitzen der freien S. mit absol. A. am Rückflußkühler erhalten und durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt. Seidenartig glänzende, weiße M., von weicher paraffinähnlicher Konsistenz. F. 50° (unk.). (Journ. of. Biol. Chem. **4**. 297—99. April. [12/2.].) BRAHM.

J. Leva, *Zur Beurteilung der Wirkung des Lactobacillins und der Yoghurtmilch.* Verss. am Menschen ergaben nach Lactobacillin und Yoghurternährung folgendes: Die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren war während der einzelnen Perioden nur wenig geändert; diejenige der flüchtigen Fettsäuren zeigte sowohl bei Einnahme von Lactobacillin, wie bei Milchzufuhr allein, wie auch bei Kombination beider, eine erhebliche Abnahme. Die Ausscheidung der aromatischen Oxysäuren u. der Hippursäure wurde durch Milch gar nicht beeinflußt, sank dagegen deutlich durch das Lactobacillin u. ganz besonders stark durch die Verbindung von Milch mit Lactobacillin. Die Phenolausscheidung sank etwas unter dem Einfluß des Lactobacillins allein u. ebenso unter demjenigen der Milch allein, ganz besonders stark aber bei Einnahme beider. Indican trat schon bei der Stammdiät in Spuren auf und seine Menge veränderte sich in keiner Periode der Verss. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 922—24. 11/5. Berlin-Tarasp. Poliklin. von Prof. Strauss-Berlin.)
Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. H. Kastle u. Madison B. Porch, *Die Peroxydasereaktion der Milch.* Rohe Milch zeigt eine wechselnde Kraft, die Oxydationsfähigkeit leicht oxydabeler Körper durch H_2O_2 zu beeinträchtigen. Die gewöhnlich als Peroxydasereaktion bezeichnete Rk. ist ein sehr unsicheres Kriterium, ob eine Probe Milch roh oder abgekocht ist. Im allgemeinen zeigt gekochte oder bei 80° sterilisierte Milch im Gegensatz zu roher Milch keine Peroxydasereaktion. Die Tatsache, daß eine Milchprobe diese Rk. nicht gibt, ist noch keinerlei Anhalt dafür, daß dieselbe durch Hitze sterilisiert ist. Ein Zusatz von Phenol, Kresol (o- m- p-) und β-Naphthol steigert erheblich das Vermögen der Milch die Oxydation von Leukoverbb. durch H_2O_2 einzuleiten. Bei Benutzung dieser Acceleratoren lassen sich Phenolphthalin, Guajacum u. p-Phenylendiamin mit ziemlicher Gewißheit als Peroxydasereagenzien bei Milch benutzen und kann man mit Hilfe dieser Rk. schnell zwischen roher und gekochter Milch unterscheiden. Die Mischung Peroxydase, H_2O_2 und ein Phenol zeigt viel Ähnlichkeit mit den Oxydasen. Wenn Milch eine Stunde auf 70° oder 20 Minuten auf 75° erhitzt wird, gibt sie keine Peroxydasereaktion mehr. Erhitzen auf 60° wirkt nicht störend. Die Milch verschiedener Kühe derselben Herde zeigte verschiedenes Verhalten. Frauenmilch zeigte die Peroxydasereaktion viel schwächer als Kuhmilch. Einzelheiten, besonders die zahlreichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 301—20. April. Washington. U. S. Public Health and Marine Hospital. Hygienic Lab. Division of Chemistry.)
Brahm.

Otto Rammstedt, *Ein weiterer Beitrag zur Kakaofrage* (vgl. S. 1200.) Nach Ansicht des Vfs. ist der Kernpunkt der ganzen Kakaofrage folgender: Kakao ist lediglich als Genußmittel zu betrachten; als Nahrungsmittel kommt er nicht in Betracht. Er tritt besonders der Ansicht entgegen, daß durch die stärkere Fettentziehung der Geschmack des Kakaos in irgend einer Weise ungünstig beeinflußt wird. (Pharmaz. Ztg. **53**. 349—50. 29/4.)
Heiduschka.

Bruno Stock, *Neuerung in der Gewinnung des Citronensaftes.* Das in mehreren Fabriken Siziliens zur Gewinnung von Citronensaft mittels Zentrifugen angewandte Verf., nach welchem die von der Schale befreiten frischen Früchte durch Zackenwalzen zerquetscht u. dann in den Schleuderapp. gebracht werden, bietet vor dem bisher üblichen Preßverf. verschiedene Vorteile. Die Ausbeute an Saft ist vielleicht noch etwas größer, als bei Anwendung der Pressung, die Rückstände sind leicht aus dem App. zu entfernen, der gewonnene Saft enthält weniger trübende Bestand-

teile, ist leichter zu klären und hat nicht den bitterlichen Beigeschmack des gepreßten Saftes, da die Kerne nicht zerdrückt werden. Vielleicht läßt sich das Verf. auch bei anderen Fruchtsäften mit Erfolg anwenden. (Chem.-Ztg. **32**. 476. 13/5.)
BUSCH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix und **A. de Schulten**, *Notizen über die Bleimineralien der Schlacken von Laurium.* Die Schlacken stammen aus der Bai von Vryssakia und enthalten bis 15% Blei, teils metallisch, teils als nicht reduzierten oder nach dem Schmelzen wieder auskrystallisierten Bleiglanz. Von den in ihnen enthaltenen Mineralien: Laurionit, Paralaurionit, Penfieldit, Fiedlerit, Georgiadesit, Matlockit, Phosgenit, Cerussit, Hydrocerussit und Anglesit sind die ersten fünf bloß von Laurium bekannt, die anderen finden sich auch im eisernen Hut von Bleiglanzgängen, wo sie aus der Umwandlung des Bleisulfats hervorgehen, den Phosgenit, Anglesit und Cerussit fand DAUBRÉE auch in den Bleiröhren, die den römischen Thermen von Bourbonnes-les-Bains das W. zuführen, welch letzteres wie in Laurium mit seinen Alkalichlorüren das metallische Blei angreift. Zum *Laurionit* wird Neues nicht berichtet, SMITH' Beschreibung des *Paralaurionits* (Mineral. Magaz. **12**. 108; C. **1900**. I. 484) wird um einige optische Beobachtungen bereichert, der *Penfieldit* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **44**. 260. 1892) kam in bis 3 cm langen, hexagonalen, einachsigen und positiven Krystallen zur Unters. Vom *Fiedlerit*, der nach h^1 (nicht, wie VOM RATH angibt, nach p) sehr leicht spaltet, bei 150° sein W. verliert und alsdann unter Sublimation von Bleichlorür schmilzt und zu einer mit Krystalltafeln bedeckten Masse erstarrt, wird die Zus. aus 17,48 Cl, 51,01 Pb, 29,02 PbO und 2,33 H_2O angegeben. Er wird durch k. W. ziemlich leicht angegriffen und ist l. in HNO_3. Die Formel ist $PbO, 2PbCl_2, H_2O$ oder $2Pb{\cdot}OH{\cdot}Cl, PbCl_2$, unterscheidet sich also von der des Penfieldits nur durch das Wassermolekül. Härte etwas über 3, D. 5,88. — Über den *Matlockit* werden nur im Original nachzulesende krystallographische Beobachtungen mitgeteilt, desgleichen über den Phosgenit, Cerussit, Hydrocerussit u. Anglesit, bezüglich des Georgiadesits siehe S. 159. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 79—90. Februar.) HAZARD.

E. Manasse, *Über Zeolithe aus einigen Basaltgesteinen der Kolonie Erythraea. Chabasit* aus zersetztem Basalt bei Asmara hat Härte 4, D. 2,18, Zus. 1., Formel $CaAl_2Si_4O_{12}{\cdot}6H_2O$. Im Exsiccator über H_2SO_4 erhält man nach 9 Tagen konstantes Gewicht mit 4,58%. Über die Wasserabgabe unterrichtet Tabelle 4, wird nicht über 295° erhitzt, so wird das abgegebene Wasser rasch wieder aufgenommen, bei höherer Temperatur wird nicht alles W. wieder absorbiert, geglühtes Mineral verliert die Wasseraufnahmefähigkeit. — *Chabasit* von Seikel hat Zus. 2. u. geringere Absorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit als der von Asmara. — *Apophyllit* von Seikel ergab nach Analyse 3. die Formel $H_7KCa_4(SiO_3)_8{\cdot}4{,}5H_2O$. Im Exsiccator über H_2SO_4 ist nach 3 Tagen mit 0,10% Gleichgewicht erreicht, im übrigen siehe Tabelle 5., die Wiederaufnahme des W. findet sehr langam u. unvollständig statt, bei geglühtem Material überhaupt nicht:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	48,35	19,47	8,77	0,20	1,05	Sp.	22,13	99,97
2.	46,69	20,27	9,72	—	0,96	Sp.	22,80	100,44
3.	52,84	Sp.	24,46	—	Sp.	5,42	16,48	99,20

	Bei	90	150	215	245	295	360°	beim Glühen
4.	H_2O-Abgabe	3,90	7,44	14,05	15,43	16,35	18,85	21,89%
5.	„	0,48	0,63	6,52	—	11,10	15,42	16,48 „.

(Processi verbali Società Toscana di Scienze Naturali **15**; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 659—61. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

G. D'Achiardi, *Zeolithe aus dem Gange della Speranza in der Nähe von San Piero in Campo (Insel Elba). Pulveriger Stilbit.* Weißes, die Pegmatitgranitstücke überziehendes, die Kastorkrystalle enthaltendes, leicht zu isolierendes Pulver. U. Mk. dem von MANASSE beschriebenen Stilbit Elbas gleich (Atti Soc. Tosc. d. Scienze nat. Pisa Memorie **17**. 27 SS.; C. **1901**. II. 499). Wasserabgabe: bei 100—110° 2,63, 130—140° 0,84, 160—170° 3,25, 200—210° 3,30, 250—260° 2,69, 350—360° 1,32, beim Glühen noch 3,07%. Nach Vf. identisch mit dem Hydrocastorit Grattarolas, welch' letzterer ein Gemenge von Stilbit und Ptilolith vor sich hatte. Zus. 1. (Li_2O nachgewiesen). — *Ptilolith*, seidenglänzende, radiär angeordnete oder verfilzte Nädelchen. Zus. 2. Spektroskopisch K, Li, Cs nachgewiesen. Das Mineral stimmt optisch u. morphologisch gut mit dem Ptilolith überein, die Analyse entspricht weder diesem noch dem Mordenit gut, Vf. nimmt einen natriumreichen Ptilolith an. — *Mimetischen Zeolith* nennt Vf. vorläufig das von ihm Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. nat. **1905**. 8 SS.; C. **1906**. II. 453 beschriebene Mineral, sollte es sich als neue Spezies erweisen, so möchte es Vf. zu Ehren seines Vaters *Dachiardit* genannt wissen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O bei 100°	bei 350°	beim Glühen	Summe
1.	56,15	17,45	6,87	—	0,31	0,72	—	—	17,10	98,60
2.	65,21	11,20	3,77	Sp.	6,07		4,11	7,37	2,74	100,47.

(Atti della Soc. Tosc. d. Sc. nat. Pisa **22**. 150—65; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 664 bis 667. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. A. Ferro, *Beiträge zur Kenntnis des Kontaktmetamorphismus im oberen Zebrùtal.* In einem Kalke, der durch Quarzglimmerdiorit kontaktmetamorph beeinflußt ist, findet sich grüner *Diopsid* in bis 1 cm langen Säulen mit D. 3,295 und bestehend aus 50,29 SiO_2, 4,21 Al_2O_3, Spur Fe_2O_3, 7,66 FeO, 24,29 CaO und 12,92 MgO. (Rendic. R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere [2] **39**. 288—98; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 651—52. 28/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Louis Duparc, *Über die Umwandlung des Pyroxens in Hornblende.* Vf. legt seine Anschauungen über die Uralitisation des Pyroxens, nach denen sich dieselbe als magmatische Epigenesis darstellt, ausführlicher dar (vgl. S. 161 und die dort zitierte Literatur. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 50—79. Februar.) HAZARD.

Eugen Ackermann, *Über die Petroleumlager von Portugal.* Die zahlreichen Angaben über das V. von fl. Bitumen, sowie auch geologische Erfahrungen deuten darauf hin, daß sich in Portugal Petroleum vorfindet. Vor allem kann man dasselbe in den Distrikten von Torres Vedras, wo man die ersten ernsten Arbeiten ausführen wird, da die Schichten hier die größte Regelmäßigkeit zeigen, und von Leiria erwarten. Gesammelte Proben von fl. Bitumen zeigten eine D. von ca. 0,98 u. dunkelschwarze Farbe; bei +9,5° wird das Prod. fest, es scheint ziemlich weitgehend oxydiert zu sein. (Chem.-Ztg. **32**. 460. 6/5. Lissabon.) BUSCH.

H. Stremme, *Das polymerisierende Erdöl als Wärmequelle im Erdboden.* Die ungesättigten KW-stoffe haben das Bestreben, sich aneinander zu lagern u. Molekel

mit größerer Zahl der C-Atome zu bilden, dabei nimmt, wie sich an den verschiedensten Destillaten gezeigt hat, die D. zu. Laboratoriumsverss. deuten darauf hin, daß die Polymerisation der ungesättigten KW-stoffe stets mit einer Wärmeentw. verbunden ist. Von den natürlichen, wohl stets ungesättigte Verbb. führenden Rohölen ist zu erwarten, daß sie auch polymerisieren, und daß dabei gleichfalls Wärmeentw. stattfindet, letztere aber müßte sich in einer Erniedrigung der geothermischen Tiefenstufe an ölführenden Stellen kundgeben. Tatsächlich deuten Beobachtungen in Bohrlöchern bei Pechelbronn auf diesen Zusammenhang zwischen Polymerisation des Rohöles und geothermischer Tiefenstufe mindestens hin, besonders da auf Grund von Verss. die Annahme der Temperaturerhöhung durch Oxydation auszuschalten ist und die Wärmeleitfähigkeit des Erdöles kaum einen wesentlichen Einfluß ausüben dürfte. Nachprüfungen in anderen Petroleumgebieten sind zur Erlangung größerer Klarheit erwünscht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 271—76. 1/5. Geol.-paläontol. Inst. Berlin.) HAZARD.

A. Gockel, *Über den Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation.* Die Schwankungen des Emanationsgehaltes können schnellen Luftdruckschwankungen nicht folgen. Regen beeinträchtigt die Durchlässigkeit der Erdcapillaren, dasselbe gilt für Gefrieren des Bodens. Schneefall hat keinen Einfluß auf den Emanationsgehalt. Der Vf. findet zwischen Minimum u. Maximum in 1 m Tiefe ein Verhältnis von 1 : 4, das Maximum wird am Ende einer längeren Frostperiode beobachtet. Der Vf. arbeitet mit 6 Litern getrockneter Bodenluft. Der Maximalwert der Ionisation wird 3—4 Stunden nach dem Einlassen beobachtet. Die beobachteten Stromstärken sind $1—4 \times 10^{-3}$ E. S. E. Der Emanationsgehalt der *Luft* in 1 m Tiefe ist daher 0,2 — 0,75 Macheeinheiten. Die Zerstreuung negativer Ladungen ist meist einige Prozente höher als die positiver. Die Abklingungsgeschwindigkeit ist die der Radiumemanation. Die Verteilung der Emanation in der Luft mit wechselnder Höhe muß untersucht werden. (Physikal. Ztschr. **9**. 304—6. 1/5. [22/3.] Freiburg-Schweiz.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Blanc, *Über das Mengenverhältnis der zu Rom in der Atmosphäre seitens der festen Umwandlungsprodukte des Radiums einerseits und des Thoriums andererseits erzeugten Ionen und über die daselbst im Erdreich enthaltene Menge Thoriums.* (Cf. S. 1427.) Die induzierte Aktivität einer der Luft ausgesetzten Metallplatte wächst erheblich, wenn man die Expositionszeit vergrößert, was mit der Annahme, daß nur *Radiumemanation* in der *Luft* vorhanden ist, nicht übereinstimmt. Während man jetzt allgemein auch Thoriumemanation annimmt, weichen die Ansichten über die Anteile von Th u. Ra erheblich voneinander ab. Die Zeit, welche erforderlich ist, um 99% des Höchstwertes der Aktivität zu erreichen, ist für Ra 3,1 Stunden, für Th 73,5 Stunden. Der Vf. leitet aus der Abklingung der Aktivität von negativ geladenen Drähten ab, daß in Rom bei einer Exposition von 3—$3^1/_2$ Stunden 15 bis 20% der gesamten Anfangsaktivität von Umwandlungsprodd. des Th herrührt. Bei einer Exposition von 24 Stunden steigt der Anteil des R auf etwas mehr als 40%; exponiert man 3 Tage lang, so kann der Anteil bis auf 75% steigen. Der Anteil der induzierten Aktivität vom Radiumtypus wächst mit abnehmendem Barometerstand, während induzierte Thoraktivität in ihrem absoluten Werte auffallend konstant ist. Der Grund dafür ist der, daß die langlebige Ra-Emanation bei sinkendem Luftdruck aus größeren Bodentiefen aufsteigen kann, während für die Thoremanation die Schnelligkeit der Luftdruckschwankungen gegen die Zerfallsgeschwindigkeit nicht in Betracht kommt. Die Umwandlung der Thoriumemanation muß in einer Zone ganz nahe am Erdboden vor sich gehen.

Selbstverständlich folgt aus den langdauernden Verss. des Vf. nicht, daß 40

bis 75% der Ionisation, die von den festen radioaktiven Teilchen der Luft hervorgebracht wird, von Thorprodukten herrührt, da ja die Wrkg. der während des Anfangs der Exposition niedergeschlagenen Ra-Prodd. im Elektroskop nicht mehr zur Beobachtung kommt. Um das Verhältnis der wirklich vorhandenen Ra- u. Th-Prodd. zu bestimmen, schlägt der Vf. mittels einer kräftigen Elektrisiermaschine die festen radioaktiven Körper der Luft nieder (Spitze und Platte, auf der die Körper niedergeschlagen werden, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen der Ladung von Platte und Spitze). Die Verss. werden an derselben Stelle, wie die oben beschriebenen Drahtverss. angestellt (Plattform ca. 6 m über dem Erdboden). Nach diesen Verss. werden 5—7% der Gesamtionen der Luft durch ThB u. ThC erzeugt. Arbeitet man während der gleichen Expositionszeit mit negativ geladenem Draht, so erhält man, wie es scheint, etwas höhere Werte für den Thoranteil, vielleicht weil das langsam zerfallende radioaktive Material vom Thoriumtypus Zeit hat, mit Staubteilchen größere Aggregate zu bilden, die vom Draht leichter niedergeschlagen werden, was beim Radiumprod. nicht der Fall ist.

Der Vf. bestimmt die im Erdreich (Rom, Garten des phys. Inst.) vorhandenen Thormengen etwas genauer, als in der früheren Mitteilung (S. 1417). Der Thoranteil der Aktivität ist am Boden erheblich größer als 6 m darüber. An beiden Stellen bleibt der absolute Betrag der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus nahezu konstant, während die Radiumaktivität wechselt.

Rechnet man den Thorgehalt der Erde aus den Vergleichsverss. mit Thorhydroxyd um, so ergeben sich 0,00145% Thor; ist das im Erdreich vorhandene Thormineral ein weniger stark emanierendes, so wird der errechnete Thorgehalt noch größer werden. — Unter dem Einfluß des elektrostatischen Erdfeldes nimmt die Bodenoberfläche den größeren Teil des Th A unmittelbar nach seiner Entstehung auf; ein großer Teil der von RUTHERFORD u. COOKE entdeckten durchdringungsfähigen Strahlung dürfte von ThB herrühren. Da Th in fast jedem Gestein vorhanden ist, u. auch der Zerfall der Prodd. der Thoriumfamilie von Wärmeentw. begleitet ist, kommt das Th auch für die Erdwärme u. dgl. mindestens so sehr in Betracht, wie das Ra. (Physikal. Ztschr. **9**. 294—304. 1/5. [26/2.] Rom. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

G. Romijn, *Ein einfacher Marshapparat.* Vf. beschreibt einen App. zur gleichzeitigen Durchführung von 6 Verss. nebeneinander u. die Ausführung des einzelnen Vers. Das Verf. ist noch verbesserungsbedürftig. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 209—12. 1/5. s'Hertogenbosch.) RÜHLE.

H. Baubigny, *Bestimmung der Halogene in den organischen Chlorbromverbindungen.* Die Chlorverbb. bilden bei der Einw. des Sulfochromgemisches bei Abwesenheit von Ag-Salzen Chromylchlorid, während die Bromverbb. lediglich freies Brom liefern. Eine Trennung der beiden Halogene läßt sich indessen nicht ausführen, weil neben dem Chromylchlorid stets etwas freies Chlor entsteht. Man oxydiert daher die fragliche chlorbromhaltige Verb. in der früher angegebenen Weise durch das Sulfochromgemisch in Ggw. von Silbersulfat (BAUBIGNY und CHAVANNE, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 85; C. **1904**. I. 609. 1294) u. fängt die flüchtigen Prodd. in Alkalisulfitlsg. auf. Die Trennung der beiden Halogene erfolgt am besten durch die Differenzmethode von BAUBIGNY u. RIVALS (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 859; C. **97**. I. 1172). Man teilt zu diesem Zwecke die alkal. Lsg. der beiden Halogene in zwei gleiche Teile u. fällt in dem einen Teil

das Chlor u. Brom in stark salpetersaurer Lsg. gemeinsam aus. Den anderen Teil der Lsg. dampft man nach vorausgegangener Neutralisation auf 20—25 ccm ein, spült den Rückstand in eine weite Krystallisierschale, zerstört das noch vorhandene Sulfit durch einige Tropfen $KMnO_4$-Lsg., entfernt in der l. c. angegebenen Weise das Brom nach Zusatz von Kupfersulfat durch $KMnO_4$ u. bestimmt das zurückgebliebene Chlor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 931—33. [4/5.*].) DÜSTERB.

F. Bordas, *Prüfung auf Helium in uranhaltigen Mineralien.* Die S. 1647 angegebene Methode ist so scharf, das bei heliumreichen Mineralien (Bröggerit, Liebigit, Äschynit) 2 mg Substanz genügen. Unter Anwendung größter Vorsicht gegen Gasverlust stellt sich heraus, daß die Uranerze ihr Helium erst bei über 250° abgeben, so daß man zunächst aus dem feinen Pulver die Feuchtigkeit und einen Teil der Gase durch Erwärmen auf etwa 200° vertreiben kann. Hierauf bringt man das Pulver in das Quarzrohr, stellt das Vakuum her, erhitzt auf 400° und konstatiert das Entweichen des mit etwas H und schwachen O-Spuren vermischten Heliums. O wird rasch durch die Kohle absorbiert, H verschwindet nach einigen Minuten. Unter diesen Bedingungen konnte Vf. konstatieren, daß die Heliumlinie im Rot nicht bei $\lambda = 667{,}8$, sondern bei $\lambda = 669{,}1$ war. Anfänglich wird dieselbe durch das beigemischte H verdeckt. Mehr zur Linken sieht man eine schwache zweite Linie ($\lambda = 708{,}2$), dieselbe fällt besonders beim Samarskit von Arendal, Johannit von Joachimsthal, Liebigit aus Sachsen, Bröggerit von Road (Norwegen), Äschynit von Hiteroë (Norwegen) und der Joachimsthaler Pechblende auf. In alten, sehr radioaktiven Pechblenderückständen, welche keine Uranrk. ergaben, wurde auch kein Helium gefunden. Reichliches, u. zwar augenscheinlich an Uran gebundenes Helium wurde gefunden in Samarskit, Noegeit, Euxenit, Yttrotantalit, Anneroedit, spärlicheres im Woehlerit, Pyrochlor, Polykras, Troegerit, Xenotim, Gummit, Thoritorangit, Niobitcolumbit. Mineralien mit scharf definierten oder krystallisierten Uransalzen (Torbernit, Autunit, Carnotit) gaben kein Helium ab. Gediegen Wismut aus Sachsen ließ Helium durch die Linie $\lambda = 587{,}8$ erkennen, es fehlte aber in smaltinhaltigem Wismut von Cornouailles. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 896—98. [27/4.*].) HAZARD.

A. Behre, *Über Arsennachweis.* Nur die Auffindung des As im MARSHschen App. und die Prüfung des As-spiegels allein kann als positiver Beweis für die Anwesenheit von As gelten. Gleichwohl kann aber besonders die GUTZEITsche Probe gute Dienste leisten. Letztere führt manchmal zu täuschenden Ergebnissen, die zumeist wohl auf die Anwesenheit von H_2S zurückzuführen sein dürfte, die dann entstehende gelbe Verb. behält aber die gelbe Farbe trotz Anfeuchtung längere Zeit. Bei *Spielwaren*, die oftmals mit Lithoponen bestrichen sind, ist es daher notwendig gleichzeitig neben der Testprobe auch eine Prüfung mit Bleipapier vorzunehmen, oder besser den Untersuchungsgegenstand mit HNO_3 zu zerstören, letztere durch H_2SO_4 zu vertreiben und nachher nach GUTZEIT zu prüfen. Für die Nachprüfung im MARSHschen App. wird die organische Substanz des Untersuchungsobjektes mit HCl und $KClO_3$ oder HNO_3 zerstört. Bei geringerem As-gehalt sind die Untersuchungsfll. allmählich in die Entwicklungsflasche zu geben und die Dauer der Verss. muß mindestens $^1/_2$—1 Stunde betragen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 355—57. 7/5. [April.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) HEIDUSCHKA.

S. P. L. Sörensen und **A. C. Andersen**, *Gibt die Winklersche Methode für die Titrierung von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten zuverlässige Resultate?* Wie der eine Vf. (S.) früher (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 220; C. **1906**. I. 1629) gezeigt hatte, muß zur Prüfung des Natriumcarbonats auf Hydroxyd die Fällung mit Barium-

chlorid in der Wärme geschehen, da sich in der Kälte ein wenig Dicarbonat bildet, wodurch eine zu hohe Alkalität gefunden wird; im Gegensatz hierzu fand Le Blanc (Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 181; **53**. 344; C. **1907**. I. 74; II. 95) daß neutrale $BaCl_2$-Lsgg. durch Zusatz von $^1/_{10}$-n. Lsgg. reiner Alkalicarbonate sauer werden. Da dies nicht nur für die Prüfung des Natriumcarbonats auf Hydroxyd wichtig, sondern auch entscheidend ist, ob die Winklersche Methode zur Best. von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten zuverlässige Werte gibt oder nicht, prüften Vff. die Sache nochmals sehr genau (über die Einzelheiten siehe das Original) und konnten nachweisen, daß der Grund, daß Le Blanc sowohl bei der Fällung in der Kälte und auch in der Wärme eine saure Fl. erhalten hat, zweifellos darin zu suchen sei, daß seine Alkalicarbonatlsg. dicarbonathaltig gewesen ist. Wenn die Alkalicarbonatlsgg. Hydroxyde enthalten, wird auch in der Wärme basisches Salz entsprechend der Hydroxydmenge entstehen, und ebenso werden dicarbonathaltige Fll. in der Wärme nicht ohne Verlust an CO_2 durchzuführen sein. Danach gibt die Winklersche Methode nur bei Fällung in der Wärme und in Lsgg., welche nur oder fast nur normale Carbonate enthalten, einwandsfreie Resultate. Hydroxyd- oder dicarbonathaltige Lsgg. müssen vor der Erwärmung und der nachfolgenden Fällung mit einer durch einen vorläufigen Vers. annähernd bestimmten Menge Salzsäure, bezw. Natronlauge versetzt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 279—94. Mai 1908. [Nov. 1907.] Kopenhagen. Valby. Carlsberg-Lab.) Dittrich.

H. Marcelet, *Über die Bestimmung des Kohlenoxyds, insbesondere im Tabakrauch.* Vf. hat die Bestst. auf gasometrischem Wege u. nach dem Jodsäureverf. von Lévy u. Pécoul ausgeführt. 1 g Tabak, in Form von Zigaretten verraucht, lieferte 20—80 ccm CO, gemessen bei gewöhnlicher Temperatur u. Atmosphärendruck, 1 g Tabak, in der Pfeife verraucht, 53—109 ccm CO. Die Best. nach dem Jodsäureverf. gab nur dann übereinstimmende Resultate, wenn das Rauchgas vorher stark mit Luft verdünnt worden war. Verwendet wurde eine 20—25 cm lange Jodsäureschicht u. eine Modifikation des von Lévy u. Pécoul angegebenen App. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 556—58. 5/5.) Düsterbehn.

F. Reiß, *Über eine einfache Kontrolle auf blaue Milch.* Eine Probe der zu prüfenden Milch wird in einer Satte zum Dickwerden hingestellt, und es empfiehlt sich, nach dem Aufrahmen den Rahm mittels eines Löffels abzuschöpfen, da die Erzeugung des blauen Farbstoffs durch den als Erreger der blauen Milch bekannten Bacillus cyanogenes Hüppe oder cyaneofluorescens Zangenmeister mehr oder weniger vom ungehinderten Luftzutritt bedingt wird. (Milch-Ztg. **37**. 205—6. 2/5. Berlin.) Rühle.

Ernst Mühlbach, *Die „Lipometrie" (Bestimmung des Fettes im Käse) von Dr. Hermann Burstert.* Vf. hat das Verf. ausgearbeitet und die damit erzielten Ergebnisse durch gewichtsanalytische Best. des Fettes nachgeprüft. Das Verf. beruht auf dem Auflösen des Käses in einem Säuregemisch, das in 1 l 500 ccm Gerberschwefelsäure, 250 ccm Eg. und 250 ccm W. enthält, in dem Ausschleudern des Fettes und dem Ablesen der Fettprozente in einer graduierten Röhre. Die Apparatur ist im Original durch mehrere Abbildungen erläutert (zu beziehen von Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW., Luisenstr. 21); die Einzelheiten der Ausführungen sind daselbst nachzulesen. Es werden 10 g des fein zerriebenen Käses mit dem Säuregemisch in einem eigens hierfür konstruierten Gefäß in der Wärme gelöst und zentrifugiert; das abgeschiedene Fett wird in ein Skalenrohr übergeführt. Das Verf. ist auch für die Ausführung durch Laien bestimmt. Die Kontrolle der Ergebnisse geschah nach dem von Ratzlaff abgeänderten Bondzynskischen Verf.

und nach dem Extraktionsverf. nach den Angaben von BURSTERT. Hiernach geschieht das Trocknen des Käses im Vakuum bei sich allmählich steigernder Temperatur; hierbei ist wesentlich, daß der zu trocknende Käse häufig aus dem Vakuum genommen und gut zerdrückt und verrieben wird. Fette u. halbfette Käse werden auf diese Weise in 5—6 Stdn., Magerkäse in 8—12 Stdn. getrocknet. Die getrocknete M. wird dann wie üblich mit PAe. (Kp. 35—42°) erschöpft und das Fett gewogen. Die Verss. ergaben, daß die „Lipometrie" zuverlässig ist; vor den gewichtsanalytischen Verff. hat sie den Vorzug schneller und leichter Ausführbarkeit, vor den Schnellverff. nach GERBER und VOGTHERR den Vorteil großer Genauigkeit und Zuverlässigkeit. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 193—210. Mai. Milchwirtsch. Lab. d. Kgl. Akad. Weihenstephan.) RÜHLE.

Hans Malfatti, *Eine klinische Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harne.* Wird eine neutrale Lsg. eines NH_4-Salzes durch Zusatz von Phenolphthalein und einigen Tropfen $^1/_{10}$-n. Lauge rötlich gefärbt, so verblaßt diese Färbung sofort auf Zusatz einer genügenden Menge ebenfalls gegen Phenolphthalein neutralisierten Formalins infolge B. von Hexamethylentetramin, und man muß eine der vorhandenen Ammoniummenge entsprechende Menge von Lauge zufügen, damit wieder Rötung eintritt:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O + 4NaOH = N_4(CH_2)_6 + 10H_2O + 4NaCl.$$

Diese Art der Titration des Ammoniaks, welche mit Chlorammoniumlsgg. von bekanntem Gehalt genügend genaue Resultate gab, läßt sich in folgender Weise auf Harn anwenden:

10 ccm Harn werden genau wie zur üblichen Alkalescenzbest. mit W. ungefähr auf das 5—6-fache verdünnt und nach Zusatz stets gleicher Mengen von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-n. Lauge titriert, bis eben ein wahrnehmbarer Farbenumschlag auftritt (Vergleichsprobe vorteilhaft). Nach der so erfolgten Neutralisation und gleichzeitigen Feststellung der Harnacidität fügt man 3 ccm käufliches, vorher neutralisiertes (s. o.) Formalin hinzu und titriert, nachdem die Färbung verschwunden ist, weiter, bis der gleiche Farbenwechsel wie vorher eintritt. Die nach Formalinzusatz verbrauchte Laugenmenge ergibt unmittelbar das vorhandene Ammonium in ccm $^1/_{10}$-n. Ammonium. War der Formalinzusatz genügend, so bringt ein weiterer ccm keine Farbenänderung mehr hervor; anderenfalls muß noch weiter titriert werden. Als Lauge ist eine 0,07143-normale zu empfehlen, von welcher 1 ccm gleich einem mg N ist.

In normalen Harnen gab diese Methode, mit der von SCHLÖSING und von FOLIN verglichen, gut übereinstimmende Werte, nicht aber bei pathologischen Harnen, besonders bei Ggw. von substituierten Ammoniaken und von Aminosäuren (Glykokoll); bei Verdacht auf die letzteren Körper ist daher eine Kontrollprobe nach SCHLÖSING anzustellen. Immerhin ist die neue Methode recht brauchbar und sehr rasch ausführbar. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 273—78. Mai.) DITTRICH.

J. C. Van der Harst, *Die quantitative Bestimmung von Eiweiß im Harn nach Esbach* hält Vf. für unzuverlässig. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 489—92. 2/5. [März.] Middelburg.) LEIMBACH.

G. Hartig, *Betrachtungen über die Möhlausche färbereichemische Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne.* Eine Nachprüfung der von MÖHLAU (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 217; C. **1907**. II. 749) angegebenen Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne hat ergeben, daß dieselbe ganz unbrauchbar ist. Es spielt bei diesem Verf. vor allem die subjektive Auffassung

des Beobachters eine zu große Rolle; überdies hat sich aber auch die Angabe MÖHLAUS, daß weiches Kammgarn u. Mk. gleichmäßig gefärbt erscheine, wogegen bei hartem Kammgarn die schwach gefärbten Fasern überwiegen sollen, als unzutreffend erwiesen. In beiden Fällen läßt sich das gleichzeitige Auftreten aller Farbtöne beobachten. Zwecks Aufklärung dieser Erscheinung angestellte Verss. haben gezeigt, daß nicht nur die Haare ein u. desselben Tieres sich verschieden anfärben, sondern daß auch jedes einzelne Haar in sich selbst verschieden angefärbt wird, eine Tatsache, die vermutlich durch die mehr oder minder zerstörte Cuticula verursacht wird. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 143—46. 1/5. Schedewitz.) HENLE.

Technische Chemie.

K. Kubierschky, *Kolonnenapparat.* Das Eigenartige des App. besteht in der Zerlegung des reinen Gegenstroms in eine Reihe systematisch miteinander verbundener Gleichströme, in denen störende Unterströmungen unmöglich gemacht werden. Der App. hat sich im Großen bei der Gewinnung von Br aus Kaliendlaugen durchaus bewährt. An der Hand einiger Abbildungen wird die Einrichtung des App. und die Art seiner Verwendung auf verschiedenen Gebieten der chemischen Großindustrie, der Gärungsindustrie usw. besprochen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 212—16. 1/5. Braunschweig.) RÜHLE.

P. Oberhoffer u. A. Meuthen, *Zur spezifischen Wärme der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Die Kontrolle der mittleren spezifischen Wärme des KRUPPschen *Flußeisens* mit 0,06% C hat für die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 u. 650° einen etwas niedrigeren Wert gegeben, nämlich 0,1434 statt 0,1463, wodurch die Richtungsänderuug bei 650° viel schärfer ausgeprägt wird. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Kohlenstoffgehalt ist in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bei 650°, wie zu erwarten war, linear. Die spezifische Wärme des Fe wird durch Zusatz von Kohlenstoff erhöht, und zwar pro 0,5% C um 0,0011. Aus den Versuchsdaten wurde graphisch die spezifische Wärme des Fe zu 0,1432 ermittelt, woraus zugleich hervorgeht, daß geringe Mengen C die spezifische Wärme des Fe in unerheblichem Maße beeinflussen. Ebenfalls aus Versuchsdaten graphisch ermittelt, ergab sich die spezifische Wärme des Eisencarbids zu 0,1581, ein Wert, welcher mit dem theoretisch berechneten gut übereinstimmt. (Metallurgie **5**. 173—77. 22/3. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

F. Mattonet, *Elektrisches Verschmelzen von Zinnerzen.* Bei den Schmelzverss. kam ein Zinnerz folgender Zus. zur Verwendung: 50,30% Sn, 7,62% Fe, 0,44% Cu, 0,18% Bi, 3,34% Zn, 1,90% Pb, 11,42% SiO_2, 1,66% Al_2O_3, 0,14% CaO, 6,66% S. Es soll die Frage des reduzierenden Verschmelzens der Zinnerze unter Zuschlag von Kohle mit elektrisch erzeugter Wärme aufgeklärt werden. Zum elektrischen Verschmelzen von Zinnerz kann nur eine annähernd neutrale oder schwach basische und alkalihaltige Schlacke in Frage kommen. Am geeignetsten scheint im vorliegenden Falle eine Singulosilicatschlacke unter Zusatz eines Gemisches von drei Teilen Soda auf vier Teile Kalk zu sein. Pro Tonne erschmolzenen Sn braucht man zu diesem Prozeß 200 kg Alkali im Werte von 10 Mark. Die Verunreinigungen des Sn sind bei dieser Zus. der Schlacken am geringsten, mit Ausnahme der durch Pb, welche besonders bei der basischen Schlacke nicht zu vermeiden ist. In basischen Lsgg. und Schmelzen wird Pb durch Sn gefällt, in sauren Sn durch Pb. Um den S aus dem Regulus fernzuhalten, ist, da sich kein Stein bildet, ein Abrösten des Erzes nicht zu umgehen. Dieses scheint auch auf den ganzen Prozeß einen

günstigen Einfluß zu haben. Als Erhitzung wird nur die Widerstandserhitzung in Frage kommen. Der Betrieb wird kontinuierlich werden müssen, unter Anwendung einer niedrigen Schachtofenkonstruktion. Da mit neutraler oder schwach basischer Schlacke gearbeitet wird, empfiehlt sich auch ein basisches Ofenbaumaterial.

Ein Vorteil des elektrischen Verf. ist es, daß die Schlacke nur 1—1,5% Sn enthält, gegen 2—6% beim Erz- und Reichsschlackenschmelzen; auch fällt der Nachteil weg, den das Gebläse und der Quarzgehalt des Herdes veranlassen; dagegen gingen, im Kleinbetrieb wenigstens, im elektrischen Ofen bis zu 15% Sn durch Verflüchtigung und Verstäuben verloren, und das beim elektrischen Betrieb verschmolzene Rohmetall war stärker verunreinigt als das bei den bisherigen Verff. gewonnene und enthielt 1,21% Fe, 1,84% Pb, 0,19% Cu neben 96,76% Sn. Die Entbleiung des im elektrischen Ofen gewonnenen Sn könnte im Großbetriebe ganz nach dem Vorbilde des Abzapfverf. des Pattinsonprozesses geschehen. Denn wenn man die Temperatur von dem F. ca. 230° einer 2—3%ig. Pb-Sn-Legierung auf eine Temperatur wenig über der des Eutektikums (70% Sn + 30% Pb) 180° sinken läßt und hier erhält, so muß nach dem Diagramm reines Sn auskrystallisieren, während das Pb einer fl. Sn-Pb-Legierung mit maximal 30% Pb zustrebt, die infolge ihrer höheren D. zu Boden sinkt. (Metallurgie 5. 186—91. 22/3. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochsch.) LEIMBACH.

A. Haenig, *Die seltenen Metalle, Kobalt, Vanadium, Molybdän, Titan, Uran, Wolfram und ihre Bedeutung für die Technik unter besonderer Berücksichtiung der Stahlindustrie.* Eine zusammenfassende Besprechung der einzelnen in der Überschrift genannten Metalle, bezüglich Eigenschaften, Verwertung, Vorkommen, Produktion. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 177—80. 11/4. 196—99. 18/4. 208—11. 25/4. 221—24. 2/5.) GROSCHUFF.

G. W. Worrall u. J. E. Southcombe, *Die Wirkung überhitzten Dampfes auf Zylinderöle.* Durch in einem besonderen, mittels Abbildung erläuterten App. angestellte Verss. mit 12 verschiedenen Zylinderölen hat Vf. gefunden: 1. Eine chemische Veränderung des Öles findet nicht statt, wenn die Temperatur des Dampfes nicht auf 400° steigt bei einem Druck von 50 englischen Pfund über Atmosphärendruck auf 1 Quadratzoll. — 2. Die Abscheidungen bestehen hauptsächlich aus Eisenoxyd, das unabhängig vom Öl entsteht. — 3. Das Adhäsionsvermögen dieser Abscheidungen hängt ab von den pechartigen Bestandteilen der Öle und der Vollständigkeit der Dest. der Öle im Zylinder (s. Nr. 4). — 4. Das Öl wird durch den Dampf fraktioniert; die Form des Zylinders und der anliegenden Teile und die Temperatur beeinflussen die Menge der zurückbleibenden pechartigen M. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 308—11. 15/4. [12/2.*].) RÜHLE.

Oskar Steiner, *Seifenindustrie.* Bericht über die Entwicklung in den letzten zehn Jahren. (Chem.-Ztg. 32. 445—46. 2/5. 458—59. 6/5.) BLOCH.

C. Liebermann, *Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.* Gegenüber WERNER (S. 1859) u. TSCHUGAJEW (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 153; 76. 88; C. 1907. I. 1178; II. 1062) stellt Vf. zunächst fest, daß seine Erklärung der Eigentümlichkeiten der Beizfärberei — Bildung 5- oder 6-gliederiger Atomringe, in denen das Metallatom der Beize ein Ringglied bildet — nicht lediglich auf die Alizarinreihe beschränkt ist. Vielmehr hat er durch verschiedene Arbeiten (Zitate im Original) eine ganze Reihe von Farbstoffgattungen als Folge der o-Stellung ihrer Hydroxyle, oder Hydroxyle und Carboxyle, oder Hydroxyl- und Oximgruppe als Beizfarbstoffe seiner metallocyclischen Theorie unterworfen. Abgesehen von geringfügigen Diffe-

renzen in der Ausdrucksweise unterscheiden sich die Theorien wesentlich nur insofern, als TSCHUGAJEW u. WERNER Nebenvalenzen annehmen müssen, während der Vf. nur mit gewöhnlichen Valenzen arbeitet, ein Umstand, der zugunsten der letzteren Ansicht spricht.

Zur Vermeidung von Verwirrungen ist eine präzisere Fassung des Begriffes „Beizenfarbstoff" erforderlich. Die nahezu momentan auf fast alle oxydischen, auf Baumwolle (Cellulose) abgelagerten Beizen kräftig anfallenden, mehr oder weniger echt färbenden Beizenfarbstoffe bilden eine Klasse für sich, Beizfarbstoffe ersten Grades, gegenüber den schwach, langsam, nur auf einzelne Beizen anfärbenden, oft nur auf tierische Faser ziehenden, bisweilen recht unechten Farbstoffen, die Beizfarbstoffe zweiten Grades genannt werden sollen. Zu letzterer Klasse gehören namentlich Farbstoffe mit den „tinktogenen" Gruppierungen $\begin{matrix}-N\cdot OH\ (1)\\ =O\quad (2)\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-OH\ (1)\\ =O\quad (2)\end{matrix}$, deren beizenziehende Eigenschaften Vf. nur dadurch erklären kann, daß die Carbonylgruppe in ihrer Hydratform $>C(OH)_2$ reagiert. Ein schwaches Anfärben der konz. „SCHEURERschen" Beizen darf nicht mit dem äußerst kräftigen Anfallen aller Beizen, wie es ein wahrer Beizenfarbstoff zeigt, verwechselt werden. — Eine Einigung der diskutierten Ansichten mag schließlich dahin zustande kommen, daß die Beizefarbstoffe ersten Grades besser durch die Ringtheorie des Vfs., gewisse schwächere Beizfärbungen besser durch die Modifikation der ringförmigen Komplexverbb. im Sinne WERNERS erfaßt werden könnten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1436—44. 9/5. [25/4.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Ach. Livache, *Über die direkte Verwendung der Kopale zur Lackfabrikation ohne vorheriges Erhitzen.* Die in Amylalkohol unl. harten Kopale werden in diesem Lösungsmittel vollständig l., wenn man dem Alkohol einige Promille S., z. B. HNO_3, zusetzt u. den Kopal sehr fein pulverisiert. In höchstens 20 Tagen erhält man so völlige Lsg. in 4 Tln. Amylalkohol. Durch Schütteln oder Erhitzen kann die zur Auflösung nötige Zeit reduziert werden. Die resultierende klare Lsg. kann ohne Trübung konzentriert oder mit Terpentinöl versetzt werden; wird der Amylalkohol durch Dest. entfernt, so bleibt eine völlig klare Lsg. des Kopals in Terpentinöl zrück. Vor der Konzentration empfiehlt es sich, die Fl. durch Schütteln mit $BaCO_3$ zu neutralisieren, um eine Färbung zu vermeiden. Ein eventuelles Auswittern des Lackes läßt sich durch Zusatz einer Spur von KOH, gel. in Amylalkohol, entfernen. — Fette, klar bleibende Firnisse erhält man durch Zusatz von 1 oder 2 Tln. eines Gemisches aus $^2/_5$ Leinöl u. $^3/_5$ Leinölfettsäuren zu einem Firnis aus 1 Tl. Kopal u. 2 Tln. Terpentinöl. Sollen auf 1 Tl. Kopal nur 0,5 Tle. Fett verwendet werden, so muß das Verhältnis von Öl und Ölsäure in 1 Tl. Öl auf 4 Tle. Ölsäure abgeändert werden. Ein rasches Trocknen dieser fetten Firnisse kann dadurch erzielt werden, daß man das Fettgemisch unter Zusatz von etwas Manganresinat einige Stunden auf 130—140° erhitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 898 bis 900. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Nicolardot, *Leder und Häute. Probeentnahme.* III. Mitteilung. (Forts. von S. 1433.) Man sortiere die Leder zunächst nach ihrer Form u. Dicke in nach Aussehen, Geschmeidigkeit etc. möglichst ähnliche Stücke und wähle aus jedem Haufen auf gut Glück ein Leder aus, an welchem die mechanische und chemische Unters. vorzunehmen ist. Die zur Unters. bestimmten Proben sind stets an derselben Stelle der Haut herauszuschneiden. Vf. hat kleine, an verschiedenen Stellen der Haut entnommene Lederproben auf ihre Widerstandsfähigkeit, Dehnbarkeit u. ihren Gehalt an W., Fett u. Asche untersucht und folgendes

gefunden. Entgegen der allgemein gültigen Ansicht ist die Haut in der Flanke im Durchschnitt widerstandsfähiger, als im Schwanzstück oder in der Mitte. Die Widerstandsfähigkeit der Haut ist häufig senkrecht zur Rückenlinie größer, als parallel zu derselben. Der Wassergehalt des lohgar gemachten, gegerbten oder nicht gegerbten Leders schwankt in den verschiedenen Hautstellen. Es dürfte daher zu empfehlen sein, die vom Vf. näher bezeichneten Stellen der Flanke (siehe Abbildung im Original) zur Probeentnahme zu wählen, zumal dadurch das Leder weniger entwertet wird. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage bedarf es aber noch weiterer Unterss. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 513—18. 20/4. Saint-Thomas-d'Aquin. Lab. d. techn. Abt. d. Artillerie.) DÜSTERBEHN.

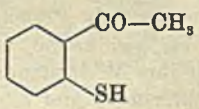
Patente.

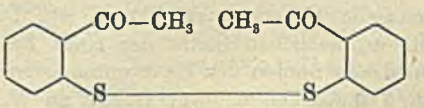
Kl. 22c. **Nr. 198508** vom 22/5. 1907. [18/5. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Gallocyaninfarbstoffs.* Durch Einw. von *p-Nitroso-m-chlordiäthylanilin* auf *Gallaminsäure* erhält man einen wertvollen Gallocyaninfarbstoff, der sich vor dem analogen halogenfreien Prod., dem Cölestinblau, durch seine wertvollen grüneren, klaren Nuancen auszeichnet. Der neue Körper bildet ein braunes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Er wird zur Verwendung im Druck in bekannter Weise mit Hilfe von Natriumbisulfit in seine l. Leukoverb. übergeführt und liefert so, mit essigsaurem Chrom gedruckt, grünstichigblaue, klare Nuancen. Das p-Nitroso-m-chlordiäthylanilin stellt in Form der freien Base ein dunkelgrünes Pulver dar, l. in A. mit gelber Farbe, F. 76—77°.

Kl. 22c. **Nr. 198509** vom 21/3. 1907. [18/5. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Thioindigorotreihe, bezw. deren Leukokörpern.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *o-Acetylthiophenole* (*Phenthiol-o-methylketone*) der allgemeinen Formel (I.) durch Wasserstoffentziehung in schwefelhaltige Küpenfarbstoffe umgewandelt werden können. Die Wasserstoffentziehung erfolgt in alkal. Lsg. entweder durch Sauerstoff, u. zwar sowohl durch den atmosphärischen Sauerstoff wie auch durch andere Oxydationsmittel, wobei unmittelbar die Farbstoffe entstehen, oder durch Schwefel, wobei man zunächst die Leukokörper erhält, welche sich unter der Einw. des Luftsauerstoffs rasch zu den entsprechenden Farbstoffen oxydieren. Die zur Ausführung dieses Verf. erforderlichen o-Acetylthiophenole (Phenthiol-o-methylketone) erhält man durch Ersatz der Aminogruppe in den entsprechenden o-Aminoacetophenonen durch den Rest SH nach den bekannten Verf. über die Diazoverbb. Sie stellen nicht unzers. destillierbare Öle dar, kaum l. in W., ll. in verd. Alkalien u. Schwefelalkalien. Das einfachste o-Acetylthiophenol siedet im Vakuum bei etwa 124—126°. An der Luft oxydieren sich die o-Acetylthiophenole äußerst leicht zu den farblosen, aus A. schön krystallisierenden Dithiokörpern der allgemeinen Formel (II.). Beim Durchleiten von Luft durch die alkal., gelbe Lsg. des Methyl-

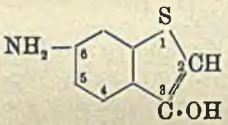
I. 

II. 

thiophenols fällt der neue Farbstoff in roten Flocken aus. Bisweilen, besonders bei etwas langsamer Oxydation, beobachtet man die B. eines *blauen Zwischenproduktes*, welches bei fortgesetzter Oxydation in den roten Farbstoff übergeht. Der Farbstoff wird abfiltriert, mit W. ausgewaschen und kann durch Auskochen mit A. von geringen Mengen nebenher entstehenden Dithiokörpers befreit werden. Der rote Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl.; mit alkal. Reduktionsmitteln liefert derselbe Küpen, welche Wolle und Baumwolle in blauroten Tönen anfärben; der Farbstoff ist identisch mit *Thioindigorot*. Verwendet man an Stelle des Luftsauerstoffs andere Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium, Persulfat, Perborat, Percarbonat etc., was aber gegenüber der wohlfeileren Luftsauerstoffoxydation keinen Vorteil bietet, so erhält man außerdem beträchtliche Mengen des oben erwähnten Dithiokörpers als Nebenprod., so daß diese Arbeitsweise sich auch aus diesem Grunde nicht empfiehlt. Die bei der Darst. des Farbstoffs durch Behandeln der alkal. Lsg. des Acetylthiophenols mit Schwefel in der Wärme erhaltene Leukokörper kann, in W. gelöst, unmittelbar zum Färben benutzt werden. Die wss. Lsg. der Schmelze scheidet, der Luft ausgesetzt, sofort den roten Farbstoff ab.

Kl. 22e. Nr. 198644 vom 14/2. 1907. [22/5. 1908].

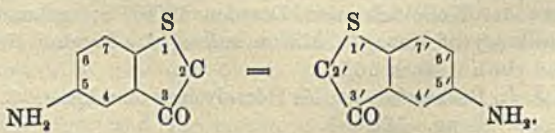
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von orangefarbenen Küpenfarbstoffen.* Behandelt man den *6,6'-Diaminothioindigofarbstoff*, den man aus *6-Amino-3-oxy-(1-)thionaphthen* von nebenst. Konstitution, bezw. aus der entsprechenden Carbonsäure durch vorsichtige Oxydation erhalten kann, mit Halogenen, so erhält man halogenhaltige neue Küpenfarbstoffe, welche Baumwolle u. Wolle in sehr echten klaren orangefarbenen Tönen anfärben. Brom u. Chlor liefern hierbei Farbstoffe von derselben Nuance. Der z. B. aus 10 Tln. Farbstoff und 20 Tln. Brom erhaltene neue Küpenfarbstoff ist ein braunes Pulver, welches unl. ist in A., Aceton, wl. in h. Nitrobenzol mit orangebrauner Farbe, l. in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe. Der Farbstoff ist je nach der angewandten Menge Brom mehr oder weniger stark bromhaltig, bei überschüssigem Brom scheinen bis zu 2 Atomen Brom einzutreten. Der Farbstoff läßt sich mit alkal. Hydrosulfit leicht zu einer goldgelben Fl. verküpen und färbt aus dieser Lsg. Baumwolle und Wolle in sehr echten, klaren, orangefarbenen Tönen. Der gechlorte Farbstoff gleicht in allen Stücken diesem bromhaltigen Prod.



Kl. 22e. Nr. 198645 vom 20/2. 1907. [22/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198644 vom 14/2. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von grünschwarzen Küpenfarbstoffen.* Grünschwarze Küpenfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. den 6,6'-Diaminothioindigo durch den *5,5'-Diaminothioindigo* der nachfolgenden Konstitution:



ersetzt. Der z. B. aus 10 Tln. Farbstoff und 20 Tln. Brom erhaltene Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, ist in A., Aceton unl., in h. Nitrobenzol nur swl. mit olivgrüner Farbe; mit Hydrosulfit läßt er sich leicht verküpen u. färbt Baumwolle und insbesondere Wolle echt in grünschwarzen Tönen.

Ersetzt man das Brom durch Chlor, so erhält man einen sehr ähnlichten Farbstoff, nur in wesentlich schlechterer Ausbeute.

Kl. 22*f*. Nr. 198469 vom 21/10. 1905. [20/5. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung roter Farblacke.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die aus der Diazoverb. der *o-Chloranisidinsulfosäure*, $OCH_3 : Cl : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:5$, bezw. der entsprechenden *o-Chlorphenetidinsulfosäure* u. *β-Naphthol* erhältlichen Farbstoffe sich in hervorragender Weise zur Herst. von Lacken eignen. Diese zeichnen sich durch große Lichtechtheit und Kalkechtheit aus und besitzen eine hervorragend schöne, scharlachrote Nuance, welche in gleicher Klarheit u. von gleichem Feuer bisher nicht erzielt werden konnte. Die o-Chloranisidindisulfosäure, bezw. o-Chlorphenetidinsulfosäure, welche bei der Darst. der als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe zur Verwendung gelangen, werden gewonnen durch Erhitzen des sauren Sulfats des o-Chloranisidins, bezw. o-Chlorphenetidins. Die Sulfosäuren bilden ll. Natriumsalze, die freien SS. dagegen sind in k. W. swl., in h. nur wenig leichter l. Die Darst. der Farbstoffe aus den oben erwähnten Sulfosäuren erfolgt durch Kombination der Diazoverb. mit *β*-Naphthol in alkal. Lsg.; zur B. der Farblacke werden die Alkalisalze der Farbstoffe mit Metallsalzen, wie Chlorbarium, u. Salzen des Strontiums, Calciums, Magnesiums oder Aluminiums, mit Metalloxyden oder Metallhydroxyden umgesetzt.

Kl. 22*f*. Nr. 198646 vom 1/5. 1907. [20/5. 1908].

Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Köln, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ruß durch Dissoziation von Gasen.* Dieses neue Verf. nebst Vorrichtung zur Herst. von Ruß durch Dissoziation von Gasen kennzeichnet sich zur Hauptsache dadurch, daß die zur Verarbeitung gelangenden Gase in komprimierten Zustand gebracht, und zwar indem sie hierbei selbsttätig in einen mit dem Kompressionsbehälter in für gewöhnlich geschlossen gehaltener Verbindung stehenden Raum befördert werden, in welchem durch eine auf bekannte Weise erfolgende Entzündung, bezw. Explosion der Gase die B. des Rußes stattfindet, der nun mittels geeignet gesteuerter Verschluß-, bezw. Öffnungsorgane aus dem Raume entfernt wird.

Bibliographie.

Swarts, F., Cours de Chimie Inorganique. Fascicule 1. Gand 1907. gr. in-8. pg. 1—362 av. figures.
Prix de l'ouvrage complet Mark 12,50.

Szilard, B., Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. Versuche zur Aufstellung eines Systems der Kolloidchemie. Dresden 1908. 8. gebunden. Mark 1,50.

Turner, T., Metallurgy of Iron. 3. edition, enlarged. London 1907. 8. 480 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.

Vandevelde, A. J. J., Recherches sur lés Hémolysines chimiques. 2. communication. Gand 1907. 8. 19 pg. Mark 1.

Vierzehnter Internationaler Kongreß für Hygiene und Demographie. (Berlin, Sept. 1907.) Bericht Bd. I u. II. Berlin 1908. gr. 8. 341 u. 1171 SS.

Schluß der Redaktion: den 8. Juni 1908.