

Apparate.

Herbert S. Bailey, *Eine automatische Heberpipette*. Die in Fig. 52 abgebildete Heberpipette besteht aus zwei zylindrischen Gefäßen H^1 , H^2 von beliebiger Größe, die durch eine besondere Art von Vierweghahn abwechselnd mit der Vorratsflasche und dem Auslaß verbunden werden, so daß das eine Gefäß gefüllt wird, während sich das andere entleert. Das Rohr F , welches das Innere des Hahnes bildet, muß so lang sein, daß die Lsg., welche durch das Heberrohr C aus der Vorratsflasche einfließt, nicht überlaufen kann, wenn die Vorratsflasche voll ist. Die kleinen Kapillaren mit den Sicherheitskugeln DD müssen länger als F sein, weil sich in ihnen zuweilen Tropfen der Lsg. von der letzten Füllung sammeln u. nach oben gedrückt werden, wenn H wieder gefüllt wird. C ist ein einfacher Heber, dessen Schenkel in F kürzer ist als der in der Vorratsflasche, damit die Fl. in die Vorratsflasche und nicht in die Pipette abfließt, wenn man den Heber lüftet, um die Vorratsflasche zu entfernen. Der ganze App. ist mit Bleistreifen E an ein Brett befestigt, das so an dem die Vorratsflasche tragenden Regal angebracht ist, daß die

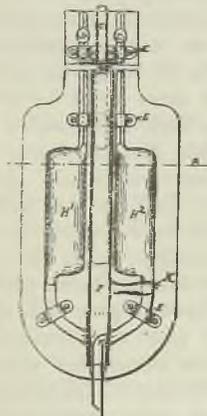


Fig. 52.



Fig. 53.

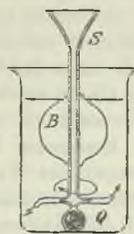


Fig. 54.

oberen Enden der Gefäße H^1 , H^2 mit dem Boden der Vorratsflasche in gleicher Höhe stehen. Für die Benutzung stellt man den kleinen Handgriff K richtig, setzt den Heber C dadurch in Gang, daß man in eines der Löcher des doppelt durchbohrten Kautschukstopfens hineinbläst, mit dem C in der Vorratsflasche befestigt ist, und füllt H^1 , bis das Niveau in der Kapillare mit dem der Vorratsflasche gleich steht. Durch eine Drehung der Hähne wird dann H^1 entleert und gleichzeitig H^2 gefüllt.

Der App. ist weniger für genaues Abmessen von Normalflg., als dazu bestimmt, konstante Mengen solcher Reagenzien, wie H_2SO_4 für die BABCOCKSche Milchprobe oder die KJELDAHLSche N-Best. abzufüllen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1508 bis 1509. Sept. Washington, D. C., Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

F. Tschaplowitz, *Die verkürzte Bürette — Doppelbürette*. Statt einer längeren Bürette empfiehlt Vf. eine kurze Doppelbürette (Fig. 53) mit zwei parallelen Schenkeln von je 25 ccm Inhalt und dazwischen befindlichem Hahn; die Bürette soll bequemer und leichter zu handhaben sein. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 697—98. November.) DITTRICH.

A. Gawalowski, *Reaktionsturbine*. Zur Beschleunigung von Reaktionsprozessen verwendet Vf. eine gläserne Ausführung des SEGNERschen Wasserrades, welches dabei gleichzeitig als Rührwerk wirkt; dasselbe (Fig. 54) (*S*) ist von einem luftdicht angeschmolzenen Glasballon *B* umschlossen und stützt sich auf das unten angeschmolzene, mit Quecksilber oder Schrot beschwerte Kugelgefäß *Q* und wird durch dieses in der Fl. schwebend gehalten. Beim Eingießen von Fl. in den Trichter wird das Rad in Bewegung gesetzt und kann nach Beendigung der Rk. quantitativ abgespült werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 697. November.) DITTRICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudolf Buer, *Über die Dissoziation einer im Gleichgewichte befindlichen Verbindung und über eine für die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen notwendige thermodynamische Beziehung*. In der Literatur begegnet man häufig Ausführungen, welche mit der vom Vf. früher (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 1; C. 1907. II. 4) ausgesprochenen und für jeden Aggregatzustand gültigen Auffassung, daß eine mit ihren Bestandteilen *A* u. *B* mischbare Verb. *AB* im Gleichgewichtszustand dissoziiert sein muß, im Widerspruch stehen. Da die maximale Arbeit, die man bei der isothermen und reversiblen Vereinigung je eines Moles der Elemente *A* u. *B* zu der im Gleichgewichtszustand undissoziierten Verb. *AB* erhalten würde, unendlich groß sein müßte, so könnte man mit endlichen Mengen *A* und *B* eine unendliche Menge Arbeit leisten; nach einer endlichen Zeit würde eines der Elemente, *A* oder *B*, nicht mehr vorhanden sein können; die Verb. *AB* würde sich wie ein Element verhalten u. unter keinen Umständen in zwei einfache Stoffe zerlegbar sein. Aus der Unwahrscheinlichkeit dieser Folgerungen ergibt sich, daß die Verb. stets (wenn auch in sehr geringer Menge) partiell dissoziiert sein muß.

Weiter zeigt Vf. auf Grund thermodynamischer Überlegungen, daß auch das Gesetz der konstanten Proportionen zu seiner Gültigkeit nicht der Annahme gänzlich undissoziierter Verb. bedarf. Die $\frac{0}{6}$ ig. Zus. der beiden bei einem ausgezeichneten Punkt einer Gleichgewichtskurve (z. B. Siedelinie) vorhandenen Phasen ändert sich bei Änderung von Druck u. Temp. nur dann nicht, wenn $r_1 s_2 = r_2 s_1$ ($r_1 = Q_1 / \delta M_1$, $s_1 = \delta_1 V / \delta M_1$; Q_1 die dem System zuzuführende Wärme, M_1 die Menge der Komponente 1, $\delta_1 V$ Volumenänderung; gleiches bezeichnen r_2 u. s_2 für die Komponente 2). Falls die Differenz $r_1 s_2 - r_2 s_1$ mit Änderung von Temp. und Druck ihr Vorzeichen wechselt, würde der Fall eintreten können, daß $r_1 s_2 = r_2 s_1$ für ein Maximum oder Minimum nur bei einer einzigen Temp. (resp. Druck) gilt. Zeigt eine zu einer homogenen Fl. schmelzende, aus zwei Stoffen zusammengesetzte Krystallart im fl., nicht aber im festen Zustand Mischbarkeit mit ihren Komponenten, dann muß sich ebenfalls ein ausgezeichneter Punkt auf der Schmelzkurve zeigen, dessen Konzentration von Druck und Temp. unabhängig ist. Von dem

Standpunkt, daß völlige Unmischbarkeit in Wirklichkeit nicht existiert, ist aber der letztgenannte Fall ausgeschlossen. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 357—73. 15/9. [14/7.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Über reziproke Salzpaare. I.* Unter Zugrundelegung einer vom Vf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 132; 52. 358; 53. 319; C. 1907. I. 82. 1087; II. 119) empfohlenen Darstellungsweise wird das Verhalten der Schmelzen reziproker Salzpaare diskutiert. Ohne die zahlreichen (26) Diagramme des Originals muß sich das Referat darauf beschränken, den Inhalt oberflächlich anzudeuten.

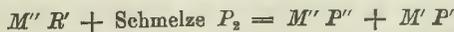
A. Im Schmelzfluß treten als Bodenkörper nur die vier Salze als solche auf (also ohne B. von Mischkrystallen oder Doppelsalzen). (Vgl. auch MEYERHOFFER und SAUNDERS, Ber. Akad. Wien 104. 840; Ztschr. f. physik. Ch. 28. 453; 31. 370; 38. 307; C. 99. I. 1012; 1900. I. 325; 1901. II. 842; das dabei zur Demonstrierung benutzte Beispiel, NaCl-KBr, NaBr-KCl, ist jedoch wegen der B. von Mischkrystallen ungeeignet.) Reziproke Salzpaare sind phasentheoretisch Systeme mit drei unabhängigen Bestandteilen. Sie lassen sich aus 4 Salzen aufbauen, von denen stets eines bei jeder Mischung nach der Gleichung:



eliminiert werden kann. Außer 4 binären invarianten Gleichgewichten sind noch 2 stabile invariante Punkte (P_1 u. P_2) vorhanden, welche, da nur eines der beiden Salzpaare stabil ist, beide mit demselben reziproken Salzpaar, sowie einem dritten Salze, Schmelze und Dampf im Gleichgewicht sind. Die Zus. der fl. Mischungen stellt Vf. durch ein Quadrat dar, dessen Ecken die 4 Salze derart repräsentieren, daß die Quadratseiten rechts und links Mischungen mit gleichem positiven Ion (M' oder M''), die Quadratseiten oben und unten solche mit gleichem negativen Ion (R' oder R''), die Diagonalen Mischungen je eines der reziproken Salzpaare bedeuten. Je nach Lage der Punkte P_1 u. P_2 sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. (Als „stabiles“ Salzpaar wird in folgendem $M' R' - M'' R''$ genommen.)

I. P_1 und P_2 liegen zu beiden Seiten der Diagonale für das stabile Salzpaar. Die zu P_1 u. P_2 gehörenden Schmelzen sind mit ihren Bodenkörpern kongruent (lassen sich aus den drei Bodenkörpern herstellen). Während bei dem „stabilen“ Salzpaar die gleichen Schmelzverhältnisse wie bei einem gewöhnlichen binären System obwalten, zeigt das instabile Salzpaar weit kompliziertere Verhältnisse. Wenn P_1 u. P_2 auf der gleichen Seite der Diagonale für das instabile Salzpaar liegen, zeigt die Kurve der primären Krystallisation außer den Kurven für $M' R'$ u. $M'' R''$ ein Maximum, wenn auf verschiedenen Seiten, zwei Maxima für $M' R'$, resp. $M'' R''$; sekundär krystallisieren ($M' R'' + M' R'$), ($M' R' + M'' R''$), oder ($M' R'' + M' R'$); zuletzt krystallisiert eines der tertiären Eutektika (in P_1 oder P_2).

II. P_1 und P_2 liegen auf verschiedenen Seiten der Diagonale für das stabile Salzpaar. Von den zu P_1 u. P_2 gehörenden Schmelzen ist die eine mit ihren Bodenkörpern kongruent, die andere (P_2) inkongruent. Das Verhalten der Schmelzen innerhalb des Dreieckes mit der Diagonale für das stabile Salzpaar als Basis und dem Punkte P_3 als Spitze weicht von dem Verhalten der übrigen Schmelzen ab: auf die erste Ausscheidung eines Salzes folgt die gemeinschaftliche zweier Salze, ($M' R' + M' R'$) oder ($M' R' + M'' R''$), bis die Schmelze die Zus. P_3 erreicht hat; alsdann setzt sich bei konstanter Temp. alles bisher ausgeschiedene Salz $M' R'$ vollständig nach der Gleichung:



um; der Rest der Schmelze scheidet weiterhin ($M' P'' + M' P'$) aus und erstarrt

schließlich in P_1 als ternäres Eutektikum ($M'R'' + M'R' + M'R''$). Hierdurch wird besonders das Schmelzdiagramm für das instabile Salzpaar kompliziert. Aber auch das Schmelzdiagramm für das stabile Salzpaar wird verwickelter infolge des Auftretens eines Maximums für die primäre Krystallisation von $M'R'$ außer den Kurven für $M'R'$ und $M'R''$; sekundär krystallisiert ($M'R' + M'R''$) oder ($M'R'' + M'R'$), während das Ende der Krystallisation stets in P_2 erfolgt.

B. Im Schmelzfluß treten als Bodenkörper nur zwei verschiedene Arten isomorpher Salze auf. Vf. macht die Annahme, daß nur die Salze mit gleichem negativem Ion Mischkrystalle (in lückenloser Reihe) bilden. Da nur zwei feste Phasen vorhanden, existiert (bei Beteiligung aller 4 Salze) kein invariantes, dagegen ein univariantes Gleichgewicht, welches im Diagramm sich durch eine die beiden binären eutektischen Punkte, ($M'R' + M'R''$) u. ($M'R'' + M'R'$), verbindende eutektische Linie darstellt. Es werden die drei Fälle, daß die eutektische Kurve weder ein Maximum, noch ein Minimum der Temp., daß sie ein Maximum, oder ein Minimum besitzt, eingehend gesondert erörtert unter besonderer Berücksichtigung der Isothermen und der Krystallisationsbahnen, u. zwar sowohl bei Erstarrung unter steter Herst. des Gleichgewichtes zwischen Bodenkörper u. Schmelze, als auch bei Erstarrung ohne Umsetzung der bereits ausgeschiedenen Krystalle mit der Schmelze. Der Fall des Temperaturminimums in der eutektischen Kurve wird durch das Salzpaar (K_2, Na_2)(Cl_2, SO_4) exemplifiziert. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 305—27. 15/9. [5/6.] Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Das reziproke Salzpaar $NaCl-K_2SO_4$; $KCl-Na_2SO_4$* . (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schmolz zur Unters. der Erstarrungsvorgänge und Umwandlungserscheinungen in Pt-Tiegeln oder -Schalen etwa 30 g der Salzgemische im elektrischen Ofen oder über dem Gebläse; beim Abkühlen wurde die Temp. alle Viertelminuten mit Pt-PtRh- oder Ag-Konstantan-Thermoelement bestimmt. Die FF. von K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl und $NaCl$ wurden mit HÜTTNER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 224; C. 1905. I. 581) zu 1074, 897, 778, bzw. 810° angenommen. — K_2SO_4 und KCl zeigen im festen Zustand keine Mischbarkeit, da der Umwandlungspunkt von K_2SO_4 bei 587° durch KCl -Zusatz sich nicht ändert. Eutektikum 42 Mol.-% K_2Cl_2 und 690° (cf. RUFF und PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2364; C. 1903. II. 413). — Na_2SO_4 (Umwandlungspunkt 225°) und $NaCl$ verhalten sich ähnlich. Eutektikum 35 Mol.-% Na_2Cl_2 . — $NaCl$ und KCl (cf. KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNY, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186; C. 1907. I. 867) bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktminimum bei 50 Mol.-% K_2Cl_2 und 665°. Beim Abkühlen zerfällt jeder Mischkrystall (von 405° ab) in zwei andere, die sich mit fallender Temp. in ihrer Zus. den reinen Salzen $NaCl$ und KCl nähern. — Na_2SO_4 und K_2SO_4 (cf. KURNAKOW und SHEMTSCHUSHNY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 230 [1905]; NACKEN, N. Jahrb. f. Mineral. 24. 54. [1907]; Diss. Göttingen 1907, S. 54) bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktminimum bei ca. 23,5 Mol.-% K_2SO_4 und 845°. Die hexagonale K_2SO_4 -reicheren Mischkrystalle zerfallen in rhombisches K_2SO_4 und hexagonale K_2SO_4 -ärmere Mischkrystalle (*Glaserit*), die Na_2SO_4 -reicheren Mischkrystalle in rhombisches Na_2SO_4 und hexagonale Na_2SO_4 -ärmere Mischkrystalle (*Arkanit*). Die dabei auftretenden Umwandlungserscheinungen sind recht kompliziert und können ohne Diagramm nicht verständlich gemacht werden; der Verlauf der Umwandlungskurven wird vom Vf. nach seinen Verss. etwas anders angenommen als von NACKEN.

Bei der Unters. der Mischungen aller vier Salze wurden nur die Erstarrungsvorgänge genau studiert. Es treten zwei Arten Mischkrystalle auf, und die Schmelztemp. bilden ein Minimum, bei welchem eine Schmelze der Zus. $(Na_2)_{48}(K_2)_{57}(Cl_2)_{46}(SO_4)_{64}$ mit zwei Mischkrystallen, $(K_2)_{80,8}(Na_2)_{69,2}(SO_4)_{100}$ u. $(K_2)_{66,7}(Na_2)_{43,3}(Cl_2)_{100}$,

im Gleichgewicht sich befindet. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 343—56. 15/9. [5/6.] Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Friedrich Kohlrausch, *Über gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze*. II. Teil. *Die gelösten Mengen mit ihrem Temperaturgang*. (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. 44. 197; C. 1903. II. 275.) Eine vorläufige Tabelle findet sich Ztschr. f. physik. Ch. 50. 355; C. 1905. I. 200. Die elektrischen Methoden haben erst Licht in das Gebiet der schwachen Löslichkeiten gebracht! Die Handbücher geben die Löslichkeiten vieler swl. Salze noch jetzt häufig unübersichtlich und mit einer ungerechtfertigten, scheinbaren Genauigkeit an.

Salz	Temperatur- gebiet	Leitv. $\times 10^6$ 18°	mg-äqu. Ltr.	18° mg Ltr.	Bemerkungen
Bariumfluorid	9,5—25,8°	1530	18,30	1605	} Langsame Einstellung
Strontiumfluorid.	0,3—27,4°	172,0	1,864	117,3	
Flußspat	0,1—40,0°	37,1	0,386	15,0	
Calciumfluorid	17,5—26,1°	40,0	0,417	16,3	} Träge Einstellung
Magnesiumfluorid	0,3—27°	224	2,80	87	
Blei fluorid	9,0—26,6°	430,9	5,24	641	
Silberchlorid	1,6—34,3°	1,120	0,009 37	1,34	
Silberbromid	21,1°	[0,075	0,000 58	bei 21,1°]	
Silberjodid	20,8°	[0,0020	0,000 016	bei 20,8°]	
Thallochlorid	9,5—25,8°	151,4	12,78	3063	
Thallobromid	0,1—25,7°	192,2	1,490	423	
Thalloyodid	9,9—26,0°	22,27	0,1698	56,2	
Silberjodat	9,4—26,6°	11,90	0,136	38,5	
Bleijodat	9,2—25,8°	5,96	0,0639	17,8	
Bariumsulfat.	0,8—26,8°	2,4	0,0197	2,30	
Schwerspat	3,4—33,3°	2,75	0,0226	2,6	
Strontiumsulfat	2,9—32,3°	127,0	1,245	114,3	
Cölestin	2,9—32,3°	127,0	1,245	114,3	
Gips	0,5—31,5°	1880	29,71	2023	
Bleisulfat	0,4—33,2°	32,4	0,268	40,7	Hydrolyse?
Bariumchromat	—0,9—28,1°	3,20	0,028	3,5	
Silberchromat.	0,3—37,3°	18,6	0,151	25	
Bariumoxalat + 2 H ₂ O	3,0—28,4°	78,4	0,755	85,1	
„ + 3 1/2 H ₂ O	2,1—17,9°	95,0	0,931	105	
„ ? H ₂ O	2,5—33,7°	70,2	0,670	75,5	1 Krystallw.?
Strontiumoxalat	1,4—37,3°	54,0	0,525	46,1	
Calciumoxalat	0,5—35,8°	9,59	0,0865	5,54	
Zinkoxalat.	9,8—26,6°	8,0	0,0835	6,4	
Cadmiumoxalat	11,1—26,8°	27,0	0,336	33,7	
Silberoxalat	9,7—26,9°	25,5	0,223	33,9	
Bleioxalat	15,8—22,0°	1,30	0,0108	1,6.	

Der Vf. zieht bei seinen Angaben das Leitvermögen des Wassers stets ab. Auch noch in einer 0,0001-n. Lsg. ist Λ von Λ_{∞} verschieden. Die alte Regel, daß $\Lambda = \Lambda_{\infty} - c/\bar{m}$ ist, hat sich für die verd. Lsgg. n. starker Salze immer bestätigt. Ferner leistet die Erfahrung große Hilfe, daß der Abfall von Λ mit wachsender Konzentration in nahe verwandten Salzen in erster Annäherung parallel läuft. Der Vf. gibt die „Gefällezahlen“ für die verschiedenen einwertigen Ionen bei 18° für das Intervall 0,0001—0,002-n. an, sowie die „Gefällefaktoren“, die durch Division

der Gefällezahlen durch $\sqrt{0,002} - \sqrt{0,0001}$ erhalten werden; die Gefällefaktoren liegen für die einwertigen Ionen zwischen 30 und 43, für die zweiwertigen Ionen in ternären Elektrolyten sind sie 100—130, von Ausnahmefällen abgesehen; für die Sulfate zweiwertiger Metalle ist der Faktor im Mittel 520. Einzelne Salze aber, wie Cd- und Cu-Salze, Magnesiumoxalat und Bleifluorid fallen ganz aus dem Ensemble heraus und mahnen zur Vorsicht bei Analogieschlüssen. — Lineare Interpolation ist selten erlaubt; andere Methoden werden angegeben.

Der Vf. rechnet die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Leitvermögenswerte der gesättigten Lsgg. auf 18° um und berechnet durch Division mit A_{18} die Konzentration in mg-Äquiv. pro Liter der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lsg. Schließlich werden noch die Werte für genau $18,00^\circ$ angegeben, die mg anhydrides Salz, die bei den Versuchstemperaturen im Liter gelöst sind, sowie die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens in der Nähe von 18° (s. die obestehende Tabelle).

Bezüglich der Löslichkeitsänderungen mit der Temperatur sei bemerkt, daß sie gering sind für BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 , SrSO_4 (bei diesem fast Null!), groß für AgCl , die Thallo-salze, AgJO_3 , $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, BaSO_4 und die Oxalate, außerordentlich groß für Ag_2CrO_4 ; die Löslichkeit sinkt mit steigender Temp. für MgF_2 ($0,3^\circ$ 2,9, 18° 2,8, 27° 2,7 mg-Äquival. im Liter).

Besonders ausführlich wird AgCl und CaSO_4 behandelt. Beim AgCl muß man Licht und Luftkohlen-säure sorgfältig ausschließen ($\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ $1,55^\circ$ 0,56, $4,68^\circ$ 0,66, $9,97^\circ$ 0,89, $17,51^\circ$ 1,31, $25,86^\circ$ 1,935, $34,12^\circ$ 2,74). Eine zeitliche Änderung der Löslichkeit ließ sich bisher nicht konstatieren. Für das CaSO_4 scheint bei 10° ein Wendepunkt der Löslichkeit zu existieren ($\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ $9,94^\circ$ 1913, $14,56^\circ$ 1979, $18,22^\circ$ 2024, $25,15^\circ$ 2070, $31,49^\circ$ 2086 wasserfrei). Die Leitvermögenswerte unterscheiden sich von HULETT'S Zahlen (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 578; C. 1903. I. 684) nur um 0,2—0,3%. Eine gesättigte Gipslösung eignet sich vorzüglich zur Best. von kleinen Widerstandskapazitäten.

Die Löslichkeit von *Kalomel* ist etwa folgende: $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ $0,5^\circ$ 1,4, 18° 2,1, $24,6^\circ$ 2,8, 43° 7. *Rotes Quecksilberjodid* ist fast unl. (bei 18° $0,2 - 0,4 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$), *Kupferjodür* und *Rhodanür* sind so gut wie unl. CaCrO_4 sättigt sich ganz außerordentlich langsam. Das Magnesiumoxalat bildet lange übersättigte Lsgg. Über die Carbonate läßt sich, da die Beweglichkeit des CO_2 kaum bekannt ist und die Hydrolyse stört, kaum etwas aussagen. Vom *Bleichromat* löst sich bei 18° nur etwa 0,1 mg im Liter. Der Vf. gibt zum Schluß alle Löslichkeiten (mg-Äquival. im Liter) bei den Versuchstemperaturen in Diagrammen. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 129—69. 4/9. [April.] Marburg.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Ernest Wilson, V. H. Winson und G. F. O'Dell, *Über den Hysteresisverlust und andere Eigenschaften von Eisenlegierungen bei sehr kleinen magnetischen Kräften*. Vf. untersuchen eingehend die magnetischen Eigenschaften zweier neuer Eisenlegierungen: einer Fe-Si-Legierung „*Stalloy*“ genannt u. eines Transformator-eisens „*Lohys*“ genannt. Die Resultate müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 548—52. 20/6. [18/3.*] London. Kings College.)

BRILL.

Werner Schmidt, *Untersuchungen über von trocknenden Ölen ausgehende Strahlungserscheinungen*. Es ist in der Industrie beobachtet worden, daß *Gummi*

arabicum mitunter in eine unl. *Modifikation* übergeht, wenn das Papier bedruckt war. Der in der Druckfarbe enthaltene trocknende Leinölfirnis scheint eine Art Fernwirkung auszuüben. Die Wrkg. wird auch auf die photographische Platte ausgeübt. Die Schwärzung der Platte steigt mit der Temperatur stark an. Die Fernwirkung des trocknenden *Firnisses* erzeugt ein der Solarisation ähnliches Phänomen. Die Durchlässigkeit der Stoffe für die Strahlung ist eine sehr verschiedene; namentlich kolloidale Stoffe werden leicht durchstrahlt. Die Strahlen lassen sich in gewissen Grenzen reflektieren. Daß die Strahlung auf einem Oxydationsvorgang beruht, ist leicht zu zeigen. Auf Zn- und Ag-Blech zeigen sich Oxyd- und Superoxydbeschläge.

Packungen von Trockenplatten u. dgl. werden also besser nicht bedruckt.

Gummilsgg. werden auch ohne Firnis im Sonnenlicht nach ca. 3 Monaten unl. Die Wrkg. des Lichtes wird durch kleine Beimengungen mancher Metalle oder Salze sehr verstärkt (KMnO₄, Zinnsalz, Chlorate, Salze von Cr, Fe, Ni u. Vd). Die heftige Wrkg. von Bichromat ist bekannt. Bestehen die Zusätze aus kleinen Mengen von Fe- oder Cr-Salzen, so sind die Wrkgg. von Licht und von Firnis ganz analog.

Mit radioaktiven Körpern besteht keine Analogie. Sie wirken auf Gummi nicht ein, und andererseits beeinflussen die Firniswrkgg. das Elektroskop nicht und sind magnetisch nicht ablenkbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 243—50. 4/9. Elberfeld.)

W. A. ROTH-Greifswald.

T. Smith Taylor, *Über die Verzögerung der α -Strahlen durch Metallfolien und ihre Veränderung mit der Geschwindigkeit der α -Strahlen*. Unter dem *Luftäquivalent einer Metallfolie* versteht der Vf. den Betrag, um welchen der Wirkungsbereich der α -Strahlen in Luft bei ihrem Durchgang durch das Metall vermindert wird. Diese Luftäquivalente sind, wie die Verss. zeigen, für die verschiedenen Metallfolien nicht konstant, sondern nehmen mit der Geschwindigkeit der eintretenden α -Strahlen ab. Für dünne Schichten der leichteren Metalle und große Anfangsgeschwindigkeit der α -Strahlen ist diese Veränderung gering, wird jedoch für dickere absorbierende Schichten u. geringe Geschwindigkeit beträchtlich. Für verschiedene Metalle, die nahezu gleiche Luftäquivalente haben, steht der Betrag der Änderung in der Reihenfolge der Atomgewichte. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 169—79. Sept. [15/8.] New-Haven, Conn.) SACKUR.

Theodore W. Richards und Allan Winter Rowe, *Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten*. Die üblichen Methoden zur Best. der spezifischen Wärmen von Fl. werden kritisch durchgegangen. Das einzige genaue adiabatische Verf. ist das von RICHARDS und seinen Mitarbeitern bei der Best. der Verbrennungswärme benutzte (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 532; C. 1907. II. 1478), bei dem das W. im Calorimetermantel dieselbe Wärmeänderung erfährt, wie die Fl. im Calorimeter selbst. Zur Erwärmung beider Fl. wird in der vorliegenden Arbeit die Neutralisation von H₂SO₄ mit NaOH benutzt, die im Calorimeter in einer in der zu untersuchenden Fl. eingetauchten Platinfiasche, im Mantelgefäß aber direkt bewerkstelligt wird. Durch die Rk. wird einmal reines W., ein anderes Mal die zu untersuchende Fl. erwärmt.

Die Flüssigkeitsmengen im Calorimeter, im Heizgefäß, im Deckel und Mantel werden sehr kräftig durchgerührt. Das Calorimetergefäß besteht wie sein Rührer aus Pt; das dazugehörige BECKMANNsche Thermometer wird für den herausragenden Faden korrigiert. (Temperaturänderung bei einem Vers. ca. 4°.)

In dem Heizgefäß aus Pt befindet sich verd. H₂SO₄, in einer Bürette darüber, außerhalb des Calorimeters, konz. NaOH. Die Bürette endet in ein langes Hahn-

rohr. Die Temperatur der NaOH wird genau bestimmt und auch diese Fl. stark durchgerührt. Es wird darauf geachtet, daß die H_2SO_4 wie die NaOH stets die gleiche Zus. haben. Die Konzentration der NaOH (ca. 9 n.) ist so bemessen, daß der geringe Überschuß beim Verdünnen mit der Na_2SO_4 -Lsg. so viel Wärme entwickelt, um die Endtemperatur zu erreichen. Die der Neutralisation von 100 g der S. entsprechende Wärmemenge wird bis auf 0,02% festgelegt. Gemessen wird die *spezifische Wärme von HCl, 200 HO₂*; sie ist bei 18° 0,9809 (nach THOMSEN u. MARIGNAC 0,979 u. 0,983).

Will man die *Verdünnungswärme* einer Lsg. bestimmen, so ersetzt man die NaOH der Bürette durch die zu untersuchende Lsg. und die H_2SO_4 im Pt-Gefäß durch W. Die *Verdünnungswärme von NaOH, 5,85 H₂O* ist 3,79 Kilojoules. Die Rk. braucht nicht, um Abkühlung zu vermeiden, rapid vor sich zu gehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 187—200. 4/9. [27/4.] HARVARD Coll. Chem. Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Plato, Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. Vf. hat früher (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 721; C. 1906. II. 298) eine Methode angegeben, die erlaubt, die *Schmelzwärmen* von Salzen direkt aus ihren Erstarrungskurven abzuleiten. Die Geschwindigkeit der Abkühlung des Salzes wird so geregelt, daß sie beliebig kleiner ist als die Abkühlungsgeschwindigkeit nach völliger Entziehung der Erwärmungsquelle wäre. Vf. berücksichtigt nunmehr auch, daß die Ofenabkühlungskurve nicht dieselbe ist wie die *Abkühlungskurve* des Salzes. Daraus erklären sich eine Reihe von Abweichungen. Die in der ersten Arbeit aufgestellten empirischen Gleichungen lassen sich vereinfachen, indem in allen untersuchten Fällen die folgende einfache Beziehung als gültig erkannt wird: Die *Schmelzwärmen* zweier Salze verhalten sich so wie die vierten Potenzen der pro 1 g Salz notwendigen Erstarrungszeiten. Die nach dieser empirischen Regel berechneten Schmelzwärmen stimmen mit den in der ersten Arbeit direkt bestimmten Verdampfungswärmen in den meisten Fällen gut überein. Zu noch besser gültigen Resultaten gelangt man, wenn man statt der Erstarrungszeiten die Flächen mißt, die von den Erstarrungskurven umschrieben werden. Diese Flächen repräsentieren gewissermaßen die Gesamtwärme, die bei der Erstarrung frei wird. Ist die Fläche, dividiert durch das Gewicht des verwendeten Salzes F , so verhalten sich einfach die Schmelzwärmen der einzelnen Salze, sowie die Quadrate der für die betreffenden Salze erhaltenen F -Werte. Auch diese empirische Beziehung stimmt befriedigend mit der Erfahrung überein. Die Integration der Flächen F führt Vf. so aus, daß er einfach das Flächenstück aus dem Papierblatt ausschneidet und die erhaltenen Papierstücke wägt. Statt der F -Werte werden dann die proportionalen Papiergewichte eingesetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 447—57. 21/7.)

BRILL.

J. N. Brönsted, Über inverse Schmelzpunkte. Vf. zeigt durch Betrachtung der Umwandlungsaffinität und ihrer Änderung mit der Temp., daß eine durch Temperaturniedrigung hervorgerufene Schmelzung („inverser“ F.; vgl. z. B. Hydrate des Cerosulfats: KOPPEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 377; C. 1904. II. 1370) nur zu erwarten ist, wenn die Löslichkeit des betreffenden Salzes mit zunehmender Temp. abnimmt. Von zwei derartigen Hydraten eines Salzes muß das höhere die steilere Kurve haben. Ob der inverse F. zugleich ein „unterer“ F. ist, kann nicht sicher entschieden werden, ist aber wahrscheinlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 374—77. 15/9. [24/7.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Über die Extraktion der seltenen Gase aus der Luft*. Vf. beschreibt eine neue Anwendungsform seines vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 823; C. 1906. I. 175) zur vollständigen Trennung von reinem O und reinem N benutzten Verf., welche es ermöglicht, ganz nach Wunsch den größten Teil der seltenen, schwer kondensierbaren Gase der Luft in Form eines Gemisches von N mit mindestens 50% Neon, Helium u. H aufzusammeln. Die Resultate zeigen hinsichtlich des Neongehaltes der Luft gute Übereinstimmung mit den Angaben W. RAMSAYS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 624—27. [12/10.*]) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Holweh, *Über die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff*. Vf. fand im Gegensatz zu MANDL und RUSS (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 486; C. 1908. I. 1601), daß ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff verschiedener Herkunft bei Atmosphärendruck sich praktisch vollständig zu NO₂ und N₂O₄ umsetzt, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit, bei konstantem Volumen, für Bombensauerstoff (6,76—6,66% N; nach LINDE), ozonhaltigen O und O₂ aus BaO₃, K₂Cr₂O₇ und verd. H₂SO₄ dargestellt, annähernd dieselbe ist. — Die Darst. von O aus BaO₃, K₂Cr₂O₇ und verd. H₂SO₄ erfolgt bei Anwendung von altem, ziemlich zers. BaO₃ schon bei Zimmertemp., aber langsam, bei Anwendung von frischem BaO₃, erst bei 120—130°. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2131—35. 9/10. [25/7.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochsch.) HÖHN.

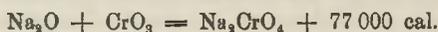
Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nicht metallischen Lösungsmitteln*. 3. Das scheinbare Molekulargewicht von Natrium in flüssigem Ammoniak (vgl. S. 939). Das Molekulargewicht von Natrium in fl. Ammoniak ist zuerst von JOANNIS bestimmt worden, doch ist dessen Methode nicht fehlerfrei (Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 35). Der Vf. hat daher die Best. der Dampfdruckerniedrigung in Angriff genommen, die bei der Auflösung von metallischem Na in fl. Ammoniak eintritt. Da eine 0,1-n. Lsg. nur eine Erniedrigung von 0,2% besitzt, u. als Manometerflüssigkeit nur Quecksilber in Betracht kommt, so kann eine irgendwie erhebliche Genauigkeit nur erwartet werden, wenn der Absolutwert des Dampfdrucks relativ groß ist, und eine Differentialmethode verwendet wird, bei der die Dampfdruckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel gemessen wird. Deshalb wird in einem Thermostaten von etwa 15° gearbeitet, dessen Temp. durch gleichzeitige Kühlung und Heizung, die durch geeignete Relais ein- und ausgeschaltet werden, auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ konstant gehalten wird. Die der Druckdifferenz entsprechende Quecksilberhöhe wird nicht direkt abgelesen, sondern der Meniscus wird durch Drehen einer Schraube bis zum Schluß eines elektrischen Kontaktes verschoben. Durch eine Reihe sinnreicher Vorrichtungen wird die gewünschte Genauigkeit erreicht.

Aus der RAOULTSchen Formel $\frac{n}{N+n} = \frac{\Delta p}{p}$ wird das Molekulargewicht des gel. Natriums berechnet. Aus den Messungen folgt, daß Na in 0,1-n. Lsgg. das normale Molekulargewicht 23 besitzt. In verd. Lsgg. ist es kleiner, wahrscheinlich infolge einer elektrolytischen Spaltung in 2 einwertige Ionen, wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden soll. In konzentrierteren Lsgg. ist es größer, u. zwar nimmt es nahezu linear mit dem Logarithmus der Verdünnung ab. In der konzentriertesten untersuchten Lsg. ($v = 0,834$) ist das Molekulargewicht = 32,2.

Es ist möglich, diese Abweichungen in den konzentrierteren Lsgg. durch eine teilweise Assoziation der Na-Atome zu erklären. Wahrscheinlicher ist es aber, auf

die Ungültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes zu schließen. Da, wie früher gezeigt, Natriumsgg. in Ammoniak sich bei tiefen Temp. in 2 nicht mischbare Phasen trennen, so sind auch bei höheren Temp. die konzentrierteren Lsgg. nicht weit von dem kritischen Lösungspunkt entfernt, und die einfachen Lösungsgesetze sind nicht anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1197—1219. Aug. [15/6.] Research Lab. of Phys. Chem. Mass. Institute of Technology.) SACKUR.

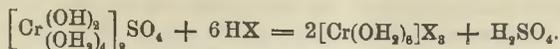
W. G. Mixer, *Die Verbindungswärmen von Säureanhydriden mit Natriumoxyd und die Verbrennungswärme von Chrom.* THOMSEN und BERTHELOT haben die Bildungswärmen von Salzen aus den Neutralisationswärmen ihrer Lsgg. bestimmt. Vf. schlägt einen direkteren Weg zunächst für die Natriumsalze ein, indem er in einer kleinen, silbernen, calorimetrischen Bombe feste Säureanhydride mit *Natriumperoxyd* in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennt. Die nötige hohe Temp. wird durch Zusatz von feinverteilter Kohle erzielt, wobei natürlich für die Reaktionswärme der Kohle mit dem Natriumperoxyd und dem Sauerstoff entsprechende Korrekturen angebracht werden: 1. *Borsäureanhydrid* vereinigt sich mit *Natriumperoxyd* zu *Natriumorthoborat*, wobei 3 Mole Sauerstoff für je $1B_2O_3$ entwickelt werden. Diese Menge O_2 wird manometrisch bestimmt und dafür die bekannte Wärmetönung in Abzug gebracht. Es ergibt sich so als Wärmetönung der Rk.: $3Na_2O + B_2O_3 = 2Na_3BO_3 + 104\,200 \text{ cal.}$ — *Aluminiumoxyd* wird sowohl amorph als auch kristallinisch (Korund) verwendet. Im Bombenrückstand wird der Rest von unverbundenem Aluminiumoxyd nach Ablauf der Rk. bestimmt und dafür eine entsprechende Korrektur angebracht. Als Mittel aus mehreren Bestst. wurde als Wärmetönung der Rk.: $Na_2O + Al_2O_3 \text{ (amorph)} = 2NaAlO_2 + 40\,000 \text{ cal.}$, dagegen für: $Na_2O + Al_2O_3 \text{ (kryst.)} = 2NaAlO_2 + 30\,000 \text{ cal.}$ als Bildungswärme von *Natriummetaaluminat* erhalten. Die Umwandlung von amorphem in kristallinisches *Aluminiumoxyd* entspricht daher einer Wärmetönung von $10\,000 \text{ cal.}$ — 3. *Chrom.* Die Bildungswärmen von Chromverb. aus Chrom waren bisher unbekannt, weil keine Rk., an der metallisches Chrom beteiligt ist, thermochemisch untersucht worden war. Vf. untersucht mit reinem kristallisiertem GOLDSCHMIDT'schen Chrommetall die Rkk.: $Cr + 3Na_2O_2 = Na_2CrO_4 + 2Na_2O_4$. Dabei wird kein Perchromat gebildet. Die Menge von unverbranntem Metall wurde jedesmal im Rückstand der Bombe bestimmt. Es wurde gefunden:



Ganz so wie für metallisches Chrom wurde die Wärmetönung der Rk. mit Natriumperoxyd auch für amorphes u. kristallinisches *Chromoxyd* u. *Chromtrioxyd* bestimmt. Daraus ergeben sich folgende thermochemische Beziehungen: Die Bildungswärme von *Chromtrioxyd*, CrO_3 aus Cr und O ist $140\,000 \text{ cal.}$, die von amorphem *Chromoxyd* $243\,800 \text{ cal.}$, die von *kristallinischem Chromoxyd* $+ 267\,800 \text{ cal.}$ Ferner entwickelt die Rk.: $Cr_2O_3 \text{ (kryst.)} + 3O = 2CrO_3 + 12\,200 \text{ cal.}$ — 4. *Wolfram.* Metallisches Wolfram wurde durch Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff hergestellt und mit Natriumperoxyd behandelt. Es ergab sich als Bildungswärme von *wolframsaurem Natrium* aus Na_2O , W und O $291\,000 \text{ cal.}$, aus Natriumoxyd und Wolframsäureanhydrid $94\,700 \text{ cal.}$ (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 125—37. Aug. Yale-Univ. SHEFFIELD Chem. Lab. U. S. A.) BRILL.

A. Werner, *Zur Kenntnis der organischen Metallsalze.* I. Mitteilung. Über *ameisensaure und essigsäure Salze des Chroms.* (Experimentell bearbeitet von J. Jovanovits, G. Aschkinasy und J. Posselt.) Es wurden zwei Gruppen von Verb. dargestellt, normale Salze und komplexe Salze. Zu ersteren gehören die Verb. der *Hexaquochromreihe*, $[Cr(OH_2)_6](O \cdot COH)_3$, $[Cr(OH_2)_6](O \cdot COCH_3)_3$, $[Cr(OH_2)_6]$.

$(\text{O}\cdot\text{COC}_2\text{H}_5)_3$ und $[\text{Cr}(\text{OH})_3](\text{O}\cdot\text{COC}_2\text{H}_7)_3$; diese Salze wurden gewonnen aus einem Dihydroxotetraquochromsulfat I., das sich mit Mineralsäuren wie auch mit organ. SS. umsetzt nach:



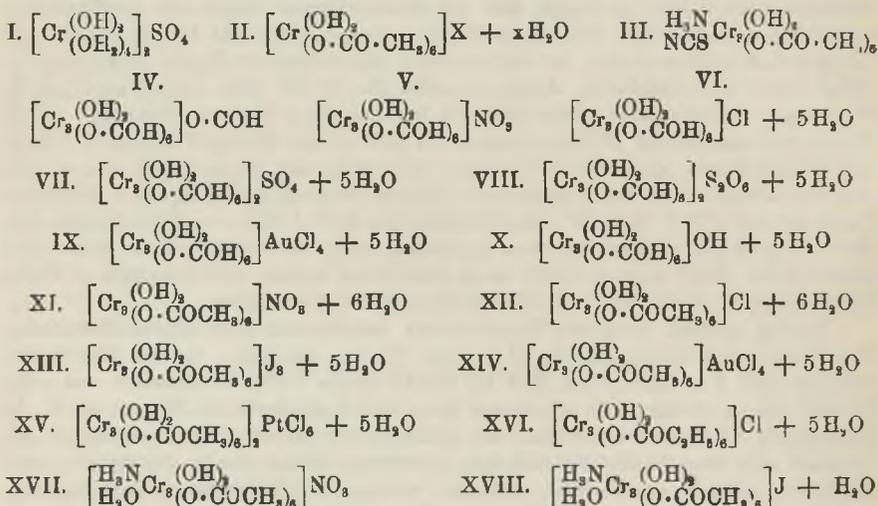
Mit Mineralsäuren entstehen dabei die bekannten Hexaquoichromsalze. Die entsprechenden Salze organischer SS. krystallisieren gut und sind, je nach dem organischen Säurerest, ganz verschieden gefärbt; das Formiat ist graugrün, das Acetat blaviolett, das Propionat zart türkisblau, das Butyrat silbergrau. Mit der Größe des Fettsäurerestes nimmt die Beständigkeit ab; das Butyrat zers. sich bereits nach einigen Tagen spontan. Eine von RECOURA (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 159) durch Einw. von Eg. auf frisch gefälltes Chromhydrat gewonnene Verb. $\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ hat sich als identisch mit dem Hexaquoichromacetat erwiesen; doch enthält das Prod. nicht 5, sondern 6 Mol. W.

Sämtliche fettsauren Hexaquoichromsalze sind in viel W. blaugrün l., weil sie in W. hydrolytisch gespalten sind; durch Na_2SO_4 fällt grünes Dihydroxotetraquochromsulfat. Beim Verreiben der fettsauren Salze mit Mineralsäuren erhält man die entsprechenden mineralischen Hexaquoichromsalze, wodurch bewiesen wird, daß sich sämtliche Säurereste in ionogener Bindung befinden. — Außer den genannten bestehen noch Salze, in denen sich die Fettsäurereste durch die gewöhnlichen analytischen Rkk. nicht nachweisen lassen. Ausgangsmaterial für die hierher gehörigen Ameisensäureverbb. ist ein basisches Chromformiat, $\text{Cr}_2(\text{O}\cdot\text{COH})_2(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (nach HÄUSSERMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 383, enthält es $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Von den 7 Formiatresten dieser Substanz hat nur einer ionogene Funktion; durch Einw. von rauchender HNO_3 entsteht das Salz $[\text{Cr}_2(\text{O}\cdot\text{COH})_2(\text{OH})_2]\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Mit Mineralsäuren oder durch doppelte Umsetzung mit deren Salzen lassen sich aus dem Nitrat andere Salze gewinnen. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat u. Dithionat verlieren bei 70° 1 Mol. W., das Formiat bei 100° 4 Mol. — Formiatreste wie Hydroxylgruppen müssen komplex gebunden sein, da erstere durch Rkk. nicht nachweisbar sind, letztere nicht mehr salzbildend wirken und jedenfalls in Form von OIgruppen vorhanden sind (Hexaformiatodioltrichromsalze).

Analog gebaute komplexe Verbb. bildet das Cr auch mit anderen Fettsäuren. Die Hexacetatodioltrichromsalze (II.) erhielt Vf. bei dem Vers., die von SCHÜTZENBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 4. 86) beschriebenen Verbb. herzustellen, was nicht gelang; die an deren Stelle erhaltenen Salze sind dunkelgrün, in W. gut bis ll., in organischen Solvenzien meist unl.; sie verlieren bei höherer Temp. sämtliches W. — Auch eine Propionatoreihe ließ sich gewinnen; ferner wurde festgestellt, daß ähnlich zusammengesetzte Salze erhalten werden mit Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Isocapronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Nonylsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Mono- und Tribromessigsäure. — Einen Einblick in die Konstitution dieser Verbb. wird vielleicht die Unters. des Rhodanids einer komplexen stickstoffhaltigen Acetatochromreihe (III.) gestatten, in welcher Verb. der Rhodanrest direkt an Cr gebunden ist, da AgNO_3 in der wss. Lsg. erst nach einiger Zeit Rhodansilber abscheidet. Allgemein sind die Salze der NH_3 -haltigen Reihe viel leichter l. als die der NH_3 -freien. Theoretisch wichtig ist, daß am Cr zwei Koordinationsstellen durch NH_3 und einen nicht ionogen gebundenen Säurerest besetzt sein können, ohne daß eine Änderung im Bau oder eine Schwächung in der Beständigkeit der komplexen Radikale eintritt. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß in den NH_3 -freien Salzen diese beiden Koordinationsstellen durch Wassermoleküle besetzt sind.

Dihydroxotetraquochromsulfat (I.), durch Zugeben von Pyridin zu Chromalaua

u. Na_2SO_4 in W.; hellgrünes, seidenglänzendes, kleinkristallinisches Salz; fast unl. in W. — Verreibt man feuchtes Dihydroxotetraquoichromsulfat mit Ameisensäure (D. 1,2), so entsteht *Hexaquoichromformiat*, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3(\text{O}\cdot\text{COH})_3$; kleine Kryställchen aus k. W. durch Natriumformiat (zur Darst. von reinem, H_2SO_4 -freiem Salz muß diese Fällung öfter wiederholt werden). In W. ist das Salz schwerer l. als das Acetat; die konz. Lsg. zeigt im auffallenden Licht blaue, im durchfallenden rote Farbe; die verd. Lsg. ist grün. — *Hexaquoichromacetat*, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_3$, erhält man in gleicher Weise oder auch durch Verreiben von Eg. mit frisch gefälltem Chromhydroxyd (RECOURA); blauviolette, flache, nadelige Krystalle aus W. (+ wenig Eg.) durch Na-Acetat; ll. in W.; die konz. Lsg. ist im auffallenden Licht blau, im durchgehenden rot. Ist in verd., wss. Lsg. hydrolysiert, worauf die saure Rk. beruht; durch Na_2SO_4 fällt aus dieser Lsg. Dihydroxotetraquoichromsulfat. Bei längerem Stehen wird die gelbgrüne Lsg. violett u. gibt dann mit Na_2SO_4 keinen Nd. mehr. — *Hexaquoichrompropionat*, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3(\text{O}\cdot\text{COC}_2\text{H}_5)_3$; türkisblaue, feinblättrige Kryställchen aus Wasser durch Na-Propionat. — *Hexaquoichrombutyrat*, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3(\text{O}\cdot\text{COC}_3\text{H}_7)_3$; das Reaktionsprod. von Dihydroxochromsulfat u. Buttersäure muß sofort in k. W. aufgenommen und mit Na-Butyrat gefällt werden, weil das Salz sowohl im festen, wie im gelösten Zustande sich leicht verändert; silbergrauer, krystallinischer Nd.; zers. sich schon bei längerem Waschen mit A., sowie beim Stehen an der Luft.



Hexaformiatdioltrichromisalze. Formiat (IV.), durch Erhitzen von frisch gefälltem, noch feuchtem Chromhydroxyd mit Ameisensäure (D. 1,15—1,20); mattgrüne, verfilzte Nadeln, die sich aus h. W. umkristallisieren lassen; verliert bei 100—105° 4 Mol. W. — Nitrat (V.), durch Eintragen von lufttrocknem Formiat in gekühlte, rauchende HNO_3 , dunkelgrüne Krystalle; ll. in W.; die neutral reagierende, wss. Lsg. ist im auffallenden Licht grün, im durchgehenden tiefrot. — Chlorid (VI.), durch Umsetzung des Nitrats mit KCl oder durch Einengen einer Lsg. von Chromhydroxyd in 1 Mol. HCl + 6 Mol. Ameisensäure; lauchgrüne, verfilzte Nadeln aus W. durch KCl; in W. weniger l. als das Nitrat; die Lsg. reagiert neutral; verliert bei 65—70° 1 Mol. W. — Bromid, blaßgrüne, seidenglänzende Nadelchen, die sich beim Trocknen schuppenartig vereinigen; von den 5 Mol. Krystallwasser entweicht bei 70° 1 Mol.; in W. leichter l. als das Chlorid. —

Jodid, aus Nitrat und NaJ; enthält gleichfalls $5\text{H}_2\text{O}$; dunkelgrüne, lange Nadeln; ist in W. viel leichter l. als Chlorid und Bromid; verliert bei 70° 1 Mol. W. — Sulfat (VII.), hellgrüne Nadelchen; wird gereinigt durch Fällen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus der Lsg. in k., verd. H_2SO_4 (1 : 2); swl. in W.; verliert bei 70° 1 Mol. W. — Dithionat (VIII.), hellgrüne, verfilzte Nadelchen; wl. in W.; verliert bei 70° 1 Mol. W. — Chloroauriat (IX.), dunkelgelbgrüne, teils nadelige, teils körnige Krystalle; beim Erwärmen der Lsg. scheidet sich Gold ab. — Zur Darst. der freien Base (X.) versetzt man eine konz., k. Lsg. des Nitrats mit NH_3 ; hellgrüne, kleine Nadeln; fast unl. in W.; beim Aufschlänmen mit W. nimmt dieses ganz schwache alkal. Rk. an.

Hexacetatodioltrichromsalze. Nitrat (XI.), durch Einengen einer Lsg. von Chromhydroxyd in 1 Mol. HNO_3 + 6 Mol. Eg.; kleine, dunkelgrüne, büschelförmig vereinigte Blättchen; läßt sich aus w. W. umkrystallisieren; ll. in W.; l. in A.; die wss. Lsg. reagiert neutral; verliert bei 100° sämtliches W., ohne daß eine tiefergehende Zers. zu bemerken ist, u. man erhält beim Umlösen aus W. das ursprüngliche Salz zurück. — Chlorid (XII.); aus Chromhydroxyd u. Eg. + HCl; dunkelgrüne, bis 6 mm große, dicke, prismatische Krystalle; ll. in W.; die Lsg. reagiert neutral; verliert bei 60° 3 Mol., länger auf 100° erhitzt, sämtliches W.; durch Krystallisieren aus W. wird jedoch das krystallwasserhaltige Salz zurückerhalten. — Bromid (mit 6 H_2O) wird analog dem Chlorid erhalten oder durch Umsetzen des letzteren in W. mit NaBr; dunkelgrüne, schuppenähnliche Blättchen (aus essigsäurehaltigem W. zu reinigen). — Jodid (mit $6\text{H}_2\text{O}$); dunkelgrünes Krystallpulver aus W.; ll. in W.; zers. sich beim Trocknen bei höherer Temperatur. — Perjodid (XIII.), aus Chlorid u. J + KJ in W.; voluminöses, braunes Salz; fast unl. in W. — Chloroauriat (XIV.), dunkelgrüne, blätterige Krystalle aus W. bei langsamem Verdunsten; zll. in W.; zers. sich beim Erhitzen der Lsg. — Chloroplatinat (XV.), dunkelgrüne, nadelige Krystalle; zwl. in W. — In analoger Weise erhält man bei Verwendung von Propionsäure statt Eg. das *Hexapropionatodioltrichromchlorid* (XVI.), dunkelgrüne, nadelige Krystalle; in W. viel löslicher als das entsprechende Acetatosalz.

Amminhexacetatodioltrichromsalze. Rhodanat (III.), durch Erhitzen von Chloropentamminchromchlorid und Rhodankalium in W. + Eg.; kleine, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende, hellgrüne Nadelchen aus Aceton bei langsamem Verdunsten; ist in diesem Zustand in Aceton unl. und löst sich erst wieder darin nach dem Umfällen aus W., in dem die Nadeln zunächst auch wl. sind; sonst ll. in W., A. und Aceton; unl. in Ä., Chlf., Bzl.; läßt sich aus W. aussalzen. — Nitrat (XVII.), aus dem Rhodanid in W. durch AgNO_3 oder durch Eintragen des Rhodanids in konz. HNO_3 ; dunkelgrüne, zu Drusen vereinigte, glasglänzende Prismen beim Einengen im Vakuumexsiccator; die wss. Lsg. ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden rot; verändert sich an der Luft nicht, verwittert im Vakuumexsiccator; ll. in W. und A. Wird die wss. Lsg. mit FeCl_3 versetzt, so entstehen federartige Krystalle, H_2SO_4 liefert ein hellgrünes, feinkrystallinisches Pulver. — Jodid (XVIII.), aus Nitrat und KJ in W.; kleine, hellgrüne, seidenglänzende Schüppchen aus Essigester + Methylalkohol beim Verdunsten; ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton; unl. in Essigester, Chlf., Lg.; verwittert bei längerem Stehen an der Luft u. wird dabei dunkler. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3447–65. 24/10. [1/10.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

N. Konstantinow, Über Phosphorverbindungen des Nickels. Nach den präparativen Unterss. von PELLETIER, BERTHIER, GARNIER, SCHRÖTTER, H. ROSE, STRUVE, SCHENK, GRANGER und MARONNEAU sollen vier verschiedene Phosphide des Nickels, nämlich Ni_3P_2 , Ni_2P , Ni_3P , und Ni_2P_3 , existenzfähig sein. Zur Prüfung

dieser Angaben hatte Vf. die Legierungen des Ni mit P bis zu einem Maximalgehalt

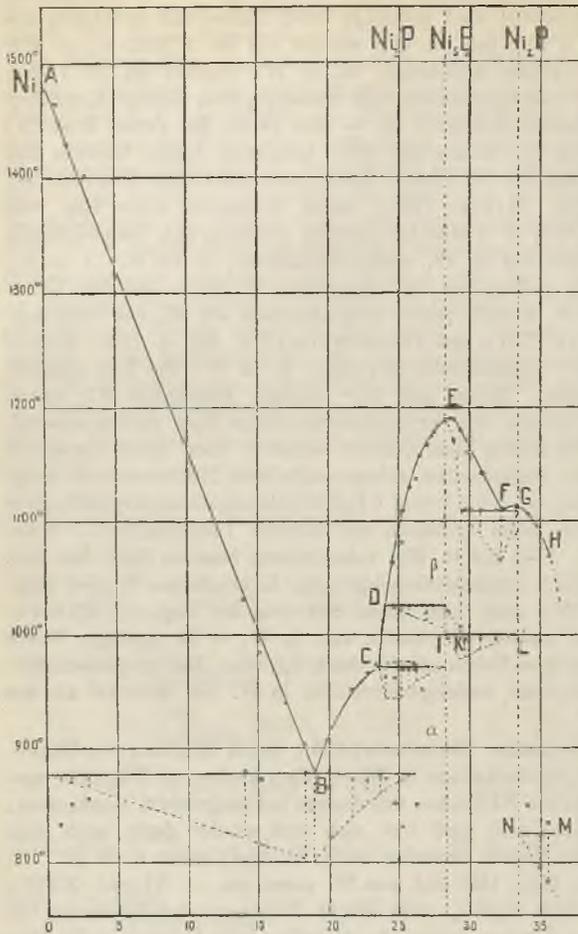


Fig. 55.

von 35,6 At.-% dieses letzteren einer systematischen thermometrischen und mkr. Unters. unterworfen, durch welche die Existenz der Phosphide Ni_3P , Ni_5P_2 u. Ni_2P eindeutig erwiesen wurde. Die Ergebnisse der thermometrischen Best. sind in dem Erstarrungsdiagramm (Fig. 55) veranschaulicht worden, das aus vier Kurvenzweigen AB , BC , CEF und FGH besteht, welche die Existenzgebiete der vier festen Phasen: Ni, Ni_3P , Ni_5P_2 und Ni_2P angeben. Die einzelnen Punkte dieses Diagramms haben folgende Bedeutung: B , entsprechend 19 At.-% P und 880° , stellt ein Eutektikum; C , entsprechend 23,3 At.-% P u. 975° , den Umwandelungspunkt der Verb. Ni_3P in $\alpha-Ni_5P_2$; D bei 1025° den Umwandelungspunkt von $\alpha-Ni_5P_2$ in $\beta-Ni_5P_2$; das Distektikum E bei 28,4 At.-% P und 1108° den F , der Verb. $\beta-Ni_5P_2$; F bei 32,2 At.-% u. 1108° das zweite Eutektikum; das Distektikum G bei 33,3 At.-% P und 1112°

den F , der Verb. Ni_2P dar. Von den auftretenden Atomverb. kristallisiert das *Trinickelphosphid*, Ni_3P , in rhombischen Tafeln; das *Pentanickeldiphosphid*, Ni_5P_2 , tritt in zwei polymorphen Formen auf, von denen die α -Form bei 1025° in die β -Form übergeht, die bei 1185° schmilzt. Die β -Form bildet mit Ni_3P feste Legg. bis zu einem Maximalgehalt von 29,5 At.-% P. Beim Abkühlen zerfallen diese Mischkristalle bei 1000° in $\alpha-Ni_5P_2$ und Ni_2P . Das *Dinickelphosphid*, Ni_2P , ist durch außerordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und kristallisiert in langen, stahlgrauen Nadeln. Bei 850° scheint eine neue eutektische Linie NM aufzutreten, welche die gleichzeitige Krystallisation von Ni_3P mit einem nicht näher bestimmten Phosphid anzeigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 743—52. 10/9. Petersburg. Lab. d. Polyt. Inst.)

V. ZAWIDZKI.

R. B. Moore, Über das Abklingungsgesetz von in Wasser aufgelöster Radium-

emanation. Vf. war der Ansicht, daß die RAMSAYschen Resultate über die B. von Argon und Neon neben Helium aus *Radiumemanation*, die in W. gelöst ist, darauf hindeuten, daß die Emanation in Lsg. α -Teilchen von viel größerer Masse aussendet als in Gasform, und überprüft diese Annahme, indem er die Abklingungskurve von Radiumemanation, die in W. gelöst ist, mit Hilfe der γ -Strahlen aufnimmt. Wie zu erwarten, ergibt sich dieselbe Abklingungskurve und dieselbe mittlere Lebensdauer wie für gasförmige, mit Luft gemischte Emanation. Also geht der Zerfall von freier und gelöster Emanation in gleicher Weise vor sich. Vf. will aber die Verss. fortsetzen und auch das Verhalten der α -Strahlen von gelöster und von gasförmiger Emanation vergleichen. (Le Radium 5. 161. Juni. [12/5.]; Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 597—98. London. Univ.-College.) BRILL.

Organische Chemie.

S. M. Losanitsch, *Die Sauerstoffabsorption der elektrocondensierten Körper.* (Vgl. S. 1255, ferner JOVITSCHITSCH, Monatshefte f. Chemie 29. 1. 5; C. 1908. I. 1153. 1154.) Vf. erweitert seine früheren Angaben und bestimmt die höchste O-Menge, welche die elektrocondensierten Körper zu absorbieren vermögen. — Der Verlauf der Kondensationen ist einerseits durch die Form des App. bedingt, andererseits vermag der freigewordene H einen großen Einfluß auf den Gang der Rk. auszuüben. Aus *Äthylen* entsteht $C_{24}H_{44}$, wenn der entstandene H nicht durch frisches *Äthylen* verdrängt wird; erneuert man das Gas im Elektrisator schneller oder langsamer, so entstehen die Verbb. $C_{20}H_{32}$, $C_{26}H_{44}$ oder $C_{18}H_{32}$, also immer wasserstoffärmere Prodd. — Bei *Acetylen* ist der feste Anteil immer nach $C_{48}H_{48}$ zusammengesetzt, der fl. ist immer wasserstoffreicher: $C_{48}H_{50}$, $C_{40}H_{44}$ und $C_{40}H_{50}$. — Die Kondensationsprodd. aus *Acetylen*, *Acetylen* und H, CH_4 oder C_2H_4 , oder aus *Äthylen*, *Äthylen* und CH_4 absorbieren an der Luft O, was erst nach längerer Zeit zum Stillstand kommt, womit auch zu gleicher Zeit die Einw. auf die photographische Platte, sowie die Fähigkeit, J aus KJ abzuscheiden, erlischt. Die unzweifelhaft durch minimale Ozonmengen verursachte emanationsartige Wrkg. tritt so lange auf, als sich chemische Prozesse abspielen.

Durch Kondensation des *Acetylens* mit H oder CH_4 werden gleiche Prodd. erhalten; die festen Anteile haben die Zus. $(C_8H_8)_n$, die fl. $(C_8H_{10})_3$. Der erste zieht O aus der Luft an und ist nach der Behandlung mit ozonisierter Luft in $(C_8H_8O_2)_n$ übergegangen. Der fl. Anteil geht nach Monaten in eine feste, im Innern noch weiche Substanz mit 13,1% O über $[(C_8H_{10}O)_2]$ erfordert 16,3%. — Die Kondensationsprodd. aus *Acetylen* und *Äthylen* sind das fl. $(C_8H_8)_6$ und das feste unl. $(C_8H_{10})_n$, die beide O aufnehmen. — Das Prod. aus *Acetylen* und CO nimmt noch mehr O auf, als der Formel $(C_8H_8 \cdot CO \cdot O_2)_n$ entspricht. — Die elektrocondensierten Prodd. gehören offenbar einer besonderen Klasse cyclischer, ungesättigter Verbb. an. (Monatshefte f. Chemie 29. 753—62. 17/9. [11/6.*] Belgrad. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

Georges Lemoine, *Zersetzung der Alkohole unter dem katalytischen Einfluß glühender Kohlen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 1246; 1908. II. 389). Nachzutragen ist folgendes. Die zu den l. c. beschriebenen Verss. benutzte Bäckerkohle war zuvor in einem Tiegel mit Hilfe eines Bunsenbrenners auf Rotglut erhitzt worden. Um den Einfluß der bei diesem Ausglühen angewandten Temp. auf das Katalysierungsvermögen der Kohle zu studieren, hat Vf. die Kohle zum Vergleich in einem Tiegel im PERROTSchen Ofen auf helle Rotglut (F. des Ag) erhitzt und mit dieser Kohle eine katalytische Zers. des *Äthylalkohols* ausgeführt. Es zeigte sich, daß eine derart hoch erhitzte Kohle immer

noch als Katalysator wirkt, aber erst bei einer etwas höheren Temp. und unter B. von weniger H. Das Gas bestand aus 29,3% Äthylen-KW-stoffen, 12,1% H und 39,1% Methan-KW-stoffen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 935—42. 20/9.—5/10.)

DÜSTERBEHN.

C. Göpner, *Über die Darstellung des Nitroglycerins unter Verwendung von rauchender Schwefelsäure und sein Verhalten zur Abfallsäure*. Ausführliche Wiedergabe und Diskussion der Arbeit von NATHAN und RINTOUL (S. 496). Aus eigenen Erfahrungen teilt Vf. mit, daß beim Abkühlen von mit Nitroglycerin gesättigter Abfallsäure Nitroglycerin auskrystallisiert. (Chem. Ind. 31. 576—82. 1/10.) HÖHN.

A. Michaelis und Erich Hadanck, *Über die Konstitution der Säurederivate des Methylhydrazins*. MICHAELIS und DORN erhielten früher (LIEBIGS ANN. 352. 163; C. 1907. I. 1047) bei der Einw. von PCl_3 auf ein Gemisch von Benzoylessigester und einem Säurederivat des Methylhydrazins immer nur das auch bei der Kondensation von Methylhydrazin mit Benzoylessigester entstehende 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon. Da nach der Rk. von MICHAELIS und MAYER immer nur 3-Pyrazolone erhalten wurden, läßt sich diese Tatsache nur dadurch erklären, daß entweder das Methyl von einem N zum benachbarten gewandert war, oder wahrscheinlicher dadurch, daß die angewandten Säurederivate des Methylhydrazins nicht die symmetr. Konstitution hatten. — In vorliegender Arbeit haben Vf. verschiedene Säurederivate des Methylhydrazins (vgl. auch v. BRÜNING, LIEBIGS ANN. 253. 10; C. 89. II. 591) dargestellt und auf ihre Konstitution untersucht.

Benzalmethylsemicarbazid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, B. aus Methylsemicarbazid in verd. Essigsäure + Benzaldehyd; weiße Nadeln aus verd. A., F. 162°, ll. in A., Bzl., Eg., schwerer in Ä., nicht in W., Lg. — *p-Methoxybenzalmethylsemicarbazid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, B. analog unter Anwendung von Anisaldehyd, seideglänzende Nadeln, aus W. + A., F. 191°, in A. weniger ll. als die vorhergehende Verb. — Die Hydrazonbildung beweist wie auch bei den im folgenden beschriebenen Säurederivaten des Methylhydrazins die unsymmetr. Konstitution des *Methylsemicarbazids*, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{NH}_2$, das dementsprechend bei 4-stdg. Erhitzen in alkoh. Lsg. auf 120° mit CS_2 den *Biscarbaminylmethylaminothioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S} = \text{CS}[\text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2]_2$, bildet; kleine, weiße Nadeln, aus A. + Chlf., F. 253,5°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — Bringt man Methylhydrazin selbst mit CS_2 zusammen, so bildet sich unter starker Erwärmung sofort das feste Salz $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)(\text{S} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)$, das sehr leicht unter Abgabe von H_2S in den *Bismethylaminothioharnstoff*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S} = \text{CS}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$, übergeht, der auch analog der obigen Verb. direkt erhalten werden kann; weiße Nadeln, F. 241°. — *Benzalmethylphenylthiosemicarbazid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, B. aus dem Phenylthiosemicarbazid in w. W. u. Essigsäure + Benzaldehyd, stark glänzende, lange Nadeln, aus w. Lg., F. 131,5°; ll. in A. u. Ä., schwerer in Lg., unl. in W.

Monobenzoylmethylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, B. aus Benzoesäureanhydrid und einer abgekühlten, 60%ig. wass. Lsg. von Methylhydrazin; es krystallisiert nicht und ist auch im luftverd. Raum nicht unzers. flüchtig, indem es dabei in Methylhydrazin und Dibenzoylmethylhydrazin übergeht. Mit Benzaldehyd liefert es in essigsaurer Lsg. das *Benzalbenzoylmethylhydrazin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, kleine, weiße Nadeln, aus Lg., F. 82°, mit Anisaldehyd das *p-Methoxybenzalbenzoylmethylhydrazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, feine, weiße Nadelchen, die sich zu wattenähnlichen MM. zusammenballen, F. 115°. — Beim Versetzen der alkoh. oder äth. Lsg. des Benzoylmethylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd findet energische Reduktion des letzteren statt, und es hinterbleibt eine ölige Fl., welche die Eigenschaften eines Tetrazons zeigt: sie explodiert beim Erhitzen, reduziert in der

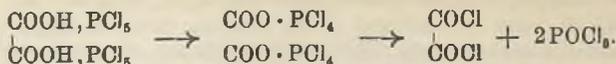
Wärme ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht FEHLINGSche Lsg., und ist unl. in W.; rein ließ es sich nicht erhalten, da das beigemengte Quecksilberdialkyl nicht entfernt werden konnte. — *Dibenzoylmethylhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. nach v. BRÜNING (l. c.) oder aus Methylhydrazin in konz. wss. Lsg. + Benzoesäureanhydrid im Überschuß und Durchschütteln mit Xylol; meist Blättchen, aus A. oder Bzl., F. 145°. — *Diacetylmethylhydrazin*, $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, B. aus Methylhydrazin in konz. wss. Lsg. + überschüssigem Essigsäureanhydrid und Dest.; farbloses, bei 280° übergehendes Öl, das nicht erstarrt; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., ll. in W. u. A., nicht in Ä. — *Oxalyldimethylhydrazin* lieferte im Gegensatz zu den Methylsemicarbaziden u. dem Benzoylmethylhydrazin kein Hydrazon; auch die von v. BRÜNING dargestellte Nitrosoverb. macht hier die Annahme einer symmetr. Konstitution wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3285—90. 24/10. [27/7.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

F. Todtenhaupt, *Eine neue Reaktion des Formaldehyds*. Eine verd. Lsg. von Schwefelammonium gibt mit Formaldehyd einen Nd., die Fl. über dem Nd. hat den Geruch nach H_2S verloren. Konzentrierte Lsgg. von Schwefelammonium geben mit stärkeren Formaldehydsgg. eine zähe, glasig-weiße, fadenziehende u. klebende M., die beim Erkalten zu einem glasig-weißen, harzartigen Körper mit glänzenden Bruchflächen (vom F. 45°) erstarrt, die nach dem Erhitzen über 100° und Erkalten glasartig wird. Die M. ist in W., verd. wss. Alkalien u. SS., A., CS_2 , Bzl., Essigester unl., ll. in Chlf. und h. Eg.; aus letzterem scheiden sich weiße Nadeln vom F. 208° ab; ähnlich verhält sich der Körper beim Erwärmen mit 20—30%ig. H_2SO_4 . Die geschmolzene M. löst bei höherer Temp. reichlich S und ist dann nach dem Erkalten gelb bis braun gefärbt. (Chem.-Ztg. 32. 1045. 24/10.)
BLOCH.

H. Cantoni und L. Mauri, *Über die Zersetzung des Bleioxalats durch Salzlösungen*. (Vgl. H. CANTONI, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 21. 368; C. 1906. II. 419.) Vf. studierten den Einfluß der Zeit, Temp. und Konzentration auf die Zers. des Bleioxalats durch wss. Alkalisulfat- u. -chloridlgg. Der Verlauf der Zers. wurde auf volumetrischem Wege durch titrierte Permanganatlg. verfolgt. Die Ergebnisse waren folgende. 1. Die Alkalisulfatlgg. zers. das Bleioxalat. — 2. Diese Zers. nimmt mit der Temp., Einwirkungsdauer und Konzentration der Lsgg. zu. — 3. Die Kaliumsulfatlgg. zers. das Bleioxalat am leichtesten, die Ammoniumsulfatlgg. am schwersten. — 4. Die Alkalichloride zers. das Bleioxalat nur in sehr geringem Maße; die 3 Chloride besitzen nahezu die gleiche Wrkg. — 5. In der Kälte ist die Einw. der Alkalisulfate u. -chloride auf das Bleioxalat nahezu gleich Null. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 929—35. 20/9.—5/10. Genf. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

H. Staudinger, *Oxalychlorid*. Der Vf. bestätigt die Richtigkeit der FAUCONNIERSchen Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 122; C. 92. I. 378) über die Darst. von Oxalychlorid, nur tritt nicht $POCl_3$, wie genannter Autor angibt, sondern PCl_3 als Nebenprod. auf, von dem das Oxalychlorid sich nicht trennen läßt. Als Hauptprod. der Rk. bilden sich höher sd. Körper. — Der Vers., an Stelle des Oxalesters das Äthylloxalsäurechlorid, $COCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, mit PCl_5 umzusetzen, ergab zwar eine etwas bessere Ausbeute an Oxalychlorid, aber auch PCl_3 u. höher sd. Prodd. — Als zweckmäßig für die Darst. des Chlorids erwies es sich, 1 Mol. wasserfreie Oxalsäure mit 2 Mol. PCl_5 zur Rk. zu bringen. — Die B. des Oxalychlorids kann nicht über das Oxalsäurehalbchlorid als primäres Reaktionsprod. erfolgen, da dieses auch bei -80° nicht beständig ist. Es muß angenommen werden,

daß sich primär ein Zwischenprod. aus 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. PCl_5 bildet, das sofort in Oxalylchlorid übergeht:



Zur Best. des Oxalylchlorids wurde es in Oxanilid übergeführt, indem die bis 105° übergehenden Anteile des Reaktionsgemisches in Bzl. mit einer Anilinslg. versetzt wurden. Nach dem Verdampfen des Bzl. u. nach der Entfernung des überschüssigen Anilins sowie seines HCl-Salzes durch verd. HCl wurde das zurückbleibende Gemisch von Oxanilid u. Aniliden der Phosphorsäure mit Eg. ausgekocht. Hierbei gingen letztere vollständig in Lsg., blieben auch beim Erkalten gelöst, während das Oxanilid sich fast quantitativ ausschied. — Mit Hilfe dieser Bestimmungsmethode ließ sich nachweisen, daß bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Mol. Oxalester mit 2 Mol. PCl_5 zunächst auf 140° , schließlich auf 170° 8,3% Oxalylchlorid erhalten wurden. Erhitzt man obiges Gemisch kürzere Zeit, so sinkt die Ausbeute an Chlorid. 2-stdg. Erhitzen von Äthyloxalsäurechlorid (1 Mol.) mit PCl_5 (1 Mol.) auf 170° im Rohr lieferte 19% des Chlorids. — Läßt man ein Gemisch von wasserfreier Oxalsäure mit PCl_5 erst unter Eiskühlung und dann 2—3 Tage bis zur vollständigen Verflüssigung bei Zimmertemp. stehen, so erhält man das Oxalylchlorid in 50—55% Ausbeute. Es ist eine farblose Fl., Kp. $63,5-64^\circ$; Nadeln aus Ä. oder PAc.; F. -12° . Seine Dämpfe greifen die Atmungsorgane stark an. Es wird durch W. oder NaOH unter B. von CO, CO_2 u. HCl u. unter gewissen Bedingungen durch W. in geringe Mengen Oxalsäure zers. Die Zers. des Chlorids mit W. erklärt sich in der Weise, daß primär das Oxalsäurehalbchlorid entsteht, dieses unter HCl-Abspaltung in Oxalsäureanhydrid übergeht, und letzteres in CO und CO_2 zerfällt. — Oxalylchlorid und oxalsaures Ag geben in Ä. gleichfalls kein Oxalsäureanhydrid, sondern nur seine Zersetzungsprod. — Beim Einleiten von H_2S in eine äth. Lsg. des Chlorids, wird dieses nicht verändert. Läßt man aber gleichzeitig eine äth. Lsg. von Chinolin zutropfen, so tritt Gasentw. (CO) u. Ausscheidung von salzsaurem Chinolin ein. Dithiooxalsäure wurde nicht erhalten. — Aus dem Chlorid u. Äthylmercaptan in absol. Ä. entsteht der *Dithioxalester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; gelbes Öl, Kp.₇₅₇ $238-240^\circ$; erstarrt bei $24-25^\circ$ zu hellgelben Krystallen.

Leitet man die Chloriddämpfe durch ein auf 200° erhitztes Rohr, so bleibt es unverändert. Bei ca. 600° tritt quantitativer Zerfall in COCl_2 und CO, ein. — Durch PCl_5 und PCl_3 wird das Chlorid auch bei längerem Erhitzen im Rohr auf 130° nicht verändert. Ebenso wenig wirkt w., rauchende H_2SO_4 auf dasselbe ein. — Gibt man zu einer Lsg. von Chlorid in CS_2 , AlCl_3 , so zerfällt das Chlorid bei gelindem Erwärmen in CO und COCl_2 . Letzteres kann daher bei FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthesen durch das Oxalylchlorid ersetzt werden. — Trägt man in eine Lsg. des Chlorids in Bzl. u. CS_2 , AlCl_3 ein, kocht dann 2 Stdn. und zers. mit Eiswasser, so erhält man quantitativ *Benzophenon*. Wird der Versuch unter guter Kühlung mit der Abänderung ausgeführt, daß man eine Lsg. des Chlorids in CS_2 zu einer Mischung von AlCl_3 , Bzl. u. CS_2 hinzutropfen läßt, so erhält man neben geringen Mengen Benzophenon fast quantitativ *Benzoylchlorid*. — Mit Dimethylanilin gibt das Chlorid bei Einw. von 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Base das Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid, mit einem Überschuß von Base das Tetramethyldiaminobenzil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3558—66. 24/10. [12/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Otto Diels und Leonid Lalin, *Über das Kohlensuboxyd*. (IV. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 82; C. 1908. I. 516.) Kohlensuboxyd gibt mit

Ameisen- und Essigsäure Additionsverb. Da Ameisensäure und das Suboxyd auch bei tiefen Temp. aufeinander unter B. von Malonsäure und CO heftig reagieren, so wurde verflüssigtes Schwefeldioxyd als Lösungsmittel angewandt, das gegen das Suboxyd indifferent ist und bei einer Temp. von ca. -30 bis -40° mit Ameisensäure eine klare Lsg. gibt. Das Additionsprod. ist eine Verb. von 1 Mol. Kohlen-suboxyd mit 2 Mol. Ameisensäure, $\text{CO}:\text{C}:\text{CO} + 2\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Sie wird durch W. quantitativ in Ameisen- und Malonsäure gespalten. Möglicherweise kommt ihr die Konstitutionsformel $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{OH}):\text{C}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zu. Hierfür spricht ihre große Empfindlichkeit gegen W., sowie ihr Verhalten beim Erhitzen. Vorsichtig erhitzt, schm. die Substanz zunächst, entwickelt aber bei weiterem Erhitzen wenige Grade über ihrem F. ein Gas, das größtenteils aus CO besteht. Der Rückstand der Schmelze besteht aus Malonsäure. Der Zerfall ist aber nicht quantitativ; ein Teil des Additionsprod. spaltet sich in Kohlen-suboxyd und Ameisensäure. — Das Rk.-Prod., das aus dem Suboxyd u. Essigsäure in SO_2 -Lsg. erhalten wird, ist ein nicht krystallisierender, schwach gefärbter Sirup. Er spaltet bei gewöhnlicher Temp. auch in einem sehr niedrigem Vakuum Essigsäureanhydrid ab und hinterläßt einen mehr oder weniger braun gefärbten Sirup, der sich in W. unter B. von Malonsäure löst und vielleicht zum größten Teile aus monomolekularem Malonsäureanhydrid besteht. Die B. des letzteren kann durch den Zerfall eines zunächst aus dem Suboxyd und Essigsäure entstehenden Essigmalonsäureanhydrids, $\text{CH}_3(\text{CO}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, erklärt werden. Es erscheint aber auch nicht ausgeschlossen, daß sich intermediär überhaupt kein gemischtes Anhydrid bildet, sondern die Rk. im Sinne folgender Gleichung verläuft: $\text{CO}:\text{C}:\text{CO} + 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} = (\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2)_2\text{O} + \text{CH}_2\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{O}$.

Für die *Darst. des Kohlen-suboxyds* kommen möglichst vollkommene Trockenheit der Ausgangsmaterialien und gute Qualität des Phosphor-pentoxyds in Betracht. Die Malonsäure wird zweckmäßig mehrere Tage im Vakuum-exsiccator über P_2O_5 getrocknet. — 50 g Malonsäure geben 5–6 g Suboxyd. — Als Nebenprod. wird bisweilen ein Sublimat von feinen Blättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus sd. W. oder A. bei 154° schm. und in wss. Lsg. mit FeCl_3 eine tief violettbraune Färbung geben. Vielleicht liegt Isodehydracetsäure vor. — Leitet man Kohlen-suboxyd in fl. Schwefeldioxyd, das auf ca. -40 bis -50° abgekühlt wird, gibt zu der Lsg. Ameisensäure u. läßt das Ganze 20–24 Stdn. in zugeschmolzenem Rohr bei 0° stehen, so erhält man das *Additionsprod.* $\text{C}_3\text{O}_5\cdot 2\text{CH}_3\text{O}_2$; weiße Blättchen; färbt sich beim Liegen hellrosa; läßt sich aus Methylal + PAe., oder aus lauwarmer, wasserfreier Ameisensäure, sowie aus Acetylchlorid umkrystallisieren; wl. in Bzl., CS_2 und PAe. Die Verb. schm. bei ca. 78° zu einer schwach gelblich gefärbten Fl., die allmählich eine intensive rote Färbung annimmt. Gleichzeitig tritt eine Gasentw. ein. Bei weiterem Erhitzen erstarrt die Fl. oberhalb 100 – 110° aufs neue, um dann bei 133 – 134° (F. der Malonsäure) wiederum zu schm. Unter den beim Erhitzen entstehenden Zersetzungsprod. sind Malon-, Ameisen-, Essigsäure, CO_2 , CO und C_2O_3 nachgewiesen. — Läßt man auf eine Lsg. von C_3O_5 in fl. SO_2 Essigsäure bei 0° einwirken, so erhält man nach dem Verdunsten des SO_2 einen hellbraunen Sirup, der bis auf die gefärbte Verunreinigung sich beim Schütteln mit wasserfreiem Ä. in diesem löst. Beim Verdunsten der äth. Lsg. bleibt ein fast farblos-er Sirup zurück, der beim Übergießen mit W. unter Erwärmung in Malonsäure übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3426–34. 24/10. [12/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

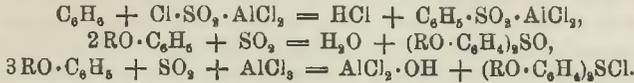
C. Harries und Hans von Splawa Neymann, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe*. Vgl. HARRIES und TANK (S. 59). Die Angaben von HARRIES und NERESHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

39. 2846; C. 1906. II. 1423) über das *Cyclohexenozonid* bedürfen einer Ergänzung. Je nach dem Lösungsmittel, das man bei der Ozonisierung benutzt, erhält man verschiedene Ozonide. Nach der früheren Angabe entsteht beim Ozonisieren des Cyclohexens in Chlf. ein swl. Ozonid. Diese Angabe beruht auf einer Verwechslung. Das unl. Hexenozonid (F. 115—120° unter Zers.) entsteht nur in CCl_4 -Lsg., während in Chlf. oder Hexanlsg. ein ebenfalls festes Cyclohexenozonid vom F. 75° erhalten wird, das sich aus A. umkrystallisieren läßt. — Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide wurde in der Weise bestimmt, daß $\frac{1}{2}$ Grammolekül auf 100 cem W. in einem gewogenen Kolben auf 125° erhitzt wurde. In $\frac{1}{2}$ -stdg. Zwischenräumen wurde die Quantität des unzers. Ozonids ermittelt, indem die wss. Lsg. nach dem Erkalten abgegossen, der Kolben mit dem unzers. Ozonid im Vakuum getrocknet und gewogen wurde. Mit dem gleichen Volumen W. wurde dann bis zur vollständigen Zers. erhitzt. Dies Prinzip wurde dann angewandt, wenn es sich um die gleichzeitige Best. der Spaltungsprodd. handelt. Kommt nur die Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit in Betracht, so kann man von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Stde. neue gleiche Gewichtsmengen W. anwenden. Cyclopentenzonid ist nach einer Stunde ebenso weit zers. wie die Cyclohexenozonide nach $2\frac{1}{2}$ Stdn.

Beim 5—6-stdg. Einleiten eines 8—10%ig. Ozonstromes in eine Hexanlsg. von Cyclohexen wird das α -Cyclohexenozonid erhalten; sternförmig gruppierte Nadelchen aus sd. A., F. 75°; zers. sich gegen 90° unter Aufschäumen; zll. in Chlf., w. Essigester, Bzl., Toluol; weniger l. in Eg., Ä., Methylacetat; swl. in Hexan, A. und Methylalkohol. Seine Analyse ergab Werte, die denjenigen eines n. Ozonids, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, ziemlich nahe kommen. — Bei 8-stdg. Ozonisieren des Cyclohexens in CCl_4 -Lsg. wird neben dem α -Ozonid das β -Cyclohexenozonid erhalten, das nach dem Auskochen des Rohozonids mit Ä. und dann mit absol. A. ungel. zurückbleibt. Es schmilzt und zers. sich bei 115—120°. Seine Analyse ergab Werte zwischen $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Es ist unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich bei längerem Kochen mit absol. A. oder Essigester unter Veränderung. — Die Zers. beider Ozonide mit W. gibt sehr ähnliche Resultate. Sie wurde nach der Methode von HARRIES und TANK quantitativ durchgeführt. Während HARRIES und NERESHEIMER bei der Zers. des unl. β -Ozonids nur Adipinaldehyd und Adipinsäure nachgewiesen haben, erhielten die Vff. neben diesen Verb. den *Cyclopentaldehyd*, der sich bei längerem Stehen aus dem Adipinaldehyd bildet, und eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, in der wahrscheinlich der *Halbaldehyd der Adipinsäure*, $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, vorliegt. Er krystallisiert aus W., schm. bei 124—125°; seine wss. Lsg. reagiert sauer, reduziert stark ammoniakalische Ag-Lsg., schwach FEHLINGSche Lsg. Sein p-Nitrophenylhydrazon krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 134°. — Bei der Zers. der α - und β -Cyclohexenozonide entstehen ca. 44% Dicarbonsäuren und nur ca. 13% Aldehydsäure, bei der des Cyclopentenzonids nach HARRIES und TANK ca. 44% Aldehydsäure und 24% Dicarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3552—58. 24/10. [13/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Emil Knoevenagel und James Kenner, *Zur Darstellung von Sulfinssäuren*. FRIEDEL und CRAFTS (Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie. Gießen 1878. 739; Ann. Chim. et Phys. [6] 14. 443) erhielten aus Benzol mit SO_2 und AlCl_3 nach Zers. des Reaktionsprod. durch Mineralsäuren sehr geringe Mengen von Benzolsulfinssäure. Nach den Vff. können *aromatische Sulfinssäuren* nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. mit SO_2 und AlCl_3 aus *aromatischen KW-stoffen* u. ihren Halogenverb. leicht mit durchschnittlich 80% Ausbeute erhalten werden, wenn man die Rk. bei niedrigen Temp. vornimmt, durch Einleiten von trockenem HCl in Gang bringt, die gebildeten Aluminiumchloridsalze der Sulfinssäuren zunächst durch Alkalien zerlegt und erst dann die Alkalisalze mit Säuren umsetzt. *Phenoläther*

reagieren mit SO_2 u. AlCl_3 schon ohne HCl -Gas u. in der Kälte sehr leicht unter B. von Sulfinsäuren; bei ihnen geht die Rk. gern weiter bis zu den *Sulfonyliden* u. darüber hinaus bis zu den *Sulfoniumverbindungen* (vgl. auch SMILES, LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London 89. 696; C. 1906. II. 112. 870; vgl. auch S. 237 d. Ref.). Wahrscheinlich spielt hierbei die Verb. von schwefeliger S. und Aluminiumchlorid die Rolle eines Zwischenprod., und auch HCl dürfte als Reaktionsbeschleuniger aufzufassen sein, weshalb ein ganzes Mol. AlCl_3 gebraucht wird.



Experimenteller Teil. *Benzolsulfinsäure*; man leitet in 400 g Bzl. + 200 g AlCl_3 5 g trockenes HCl -Gas, danach 126 g trockenes SO_2 , läßt 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, gießt auf Eis, erwärmt mit 260 g NaOH in 1 l W., bis die gelben Teilchen des Sulfinsäurealuminiumchloridsalzes verschwunden sind, treibt das Bzl. mit Wasserdampf ab, sättigt zur Ausfällung des Al_2O_3 mit CO_2 , filtriert und säuert nach dem Einengen an. — *p-Toluolsulfinsäure*; aus 10 g Toluol, 40 g CS_2 (oder 30 g überschüssigem Toluol; CS_2 wird zweckmäßig bei schwerer flüchtigen KW-stoffen und Derivaten der KW-stoffe angewendet) und 15 g AlCl_3 beim Einleiten von HCl -Gas und SO_2 bei -10° ; man zerlegt die Aluminiumchloridverb. mit Soda. F. 84° . — *p-Xylolsulfinsäure*; aus 10 g p-Xylol, 40 g CS_2 , 12,6 g AlCl_3 bei 0° mit HCl und SO_2 ; F. $84-85^\circ$. — *m-Xylolsulfinsäure*; Krystalle (aus wenig h. W.), F. $77-78^\circ$. — *o-Xylolsulfinsäure*; Krystalle (aus W.), F. 75° . Bei o- u. m-Xylol entstehen gleichzeitig wohl isomere Verb. — *Mesitylensulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{S}$; aus 10 g Mesitylen in 40 g CS_2 und 11,2 g AlCl_3 ; F. 100° . — *Pseudocumolsulfinsäure*; aus 10 g Pseudocumol, 40 g CS_2 u. 11,5 g AlCl_3 ; F. 107° . — *p-Cymolsulfinsäure*; aus 10 g p-Cymol, 40 g CS_2 und 10 g AlCl_3 ; zähes Öl (Gemenge der isomeren Sulfinsäuren?). — α -Naphthalinsulfinsäure; aus 10 g Naphthalin, 40 g CS_2 und 10,4 g AlCl_3 bei 0° mit HCl -Gas und SO_2 ; man zerlegt das Reaktionsprod. mit NaOH . Krystalle (aus A.), F. 85° . — *p-Chlorbenzolsulfinsäure*; aus 10 g Chlorbenzol, 40 g CS_2 und 12 g AlCl_3 ; F. $98-99^\circ$. — *p-Brombenzolsulfinsäure*; F. 114° .

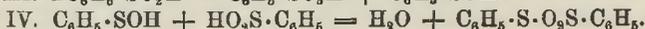
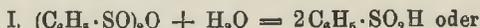
p-Anisolsulfinsäure; aus 13,5 g AlCl_3 , 10 g Anisol, 40 g CS_2 bei 1-stdg. Einleiten von trockenem SO_2 (Temp. unter -12°); man säuert das alkal. Filtrat mit HCl an; F. 73° . — *p-Dianisylsulfoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$; entsteht, wenn in 20 g Anisol, die mit 8,3 g AlCl_3 versetzt waren, etwa 5 g SO_2 eingeleitet wurden und das Reaktionsgemisch vor der Verarbeitung 5–8 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen wurde. Wird zum Schluß des Stehenlassens das Reaktionsgemisch noch 5 Stdn. auf 80° erwärmt, so entsteht nebenbei in erheblicheren Mengen die Sulfoniumverb. Das *Trianisylsulfoniumplatinchlorid*, $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Pt}$, bildet Krystalle (aus Epichlorhydrin) vom F. 213° . — Auf ähnliche Weise entstehen *Di-p-phenetylsulfoxyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$, aus 20 g Phenetol, 7,5 g AlCl_3 und 5,9 g SO_2 nach $2\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen u. 7-stdg. Erhitzen auf 80° ; farblose Krystalle (aus A.), als Nebenprod. entsteht *Triphenetylsulfoniumchlorid*, dessen Pt-Salz, $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Pt}$, Krystalle (aus Epichlorhydrin + A.) bildet vom F. $203-204^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3315–22. 24/10. [1/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.)

BLOCH.

Emil Knoevenagel und Leo Polack, *Über Sulfinsäureanhydride*. Essigsäureanhydrid wirkt auf aromatische Sulfinsäuren wasserentziehend, es werden die bisher unbekannteren Anhydride der Sulfinsäuren gebildet.

Benzolsulfinsäureanhydrid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; aus 2,5 g trockner, feinpulverisierter Benzolsulfinsäure, 1,5 g Eg., 2 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4 oder statt deren einer $0,1\%$ ig. Lsg. von

FeCl_3 in Essigsäure oder Essigsäureanhydrid; man filtriert nach 5 Min., wäscht mit verd. Sodalsg. und schließlich mit W.; weiß, krystallinisch, F. 66—67°; swl. in k. Sodalsg., sl. in k. Chlf., ll. in Methylalkohol, A., Bzl., Aceton und Essigester, wl. in Lg., fast unl. in Ä. Das trockne Anhydrid zers. sich in geschlossenen Glasgefäßen oder auch über H_2SO_4 im Vakuumexsiccator und zerfließt in 12—18 Stdn. unter Wärmeentw. zu einer dunklen, öligen Fl., aus welcher sich mit Ä. *Benzolthiosulfosäurephenylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ausziehen läßt; F. 44 bis 46°; mit W. läßt sich Benzolsulfosäure ausziehen; zurückbleiben hochschmelzende, in Alkalien unl. Gemenge verschiedener Körper. Die hochschmelzenden Prodd. bilden sich nicht, u. die Zers. erfolgt langsamer und unter geringer Dunkelfärbung, wenn das Anhydrid über Natronkalk im Vakuumexsiccator aufbewahrt war. Diese größere Beständigkeit ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die kleinen Mengen SO_2 , die aus der Sulfinsäure schon bei Zimmertemp. abgespalten werden, im Natronexsiccator durch Salzbildung beseitigt werden. Die hierzu nötigen geringen Mengen H_2O sind anscheinend selbst in den Vakuumexsiccatoren über H_2SO_4 u. Natronkalk vorhanden u. werden, wenn die Rk. nach den folgenden Gleichungen verläuft, stets zurückgebildet:



In jedem Falle kommt man zur Annahme der Zwischenbildung von hypothetischer *Phenylsulfoxyssäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$, die sofort mit Benzolsulfinsäure nach IV. weiter reagiert.

p-Toluolsulfinsäureanhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$; aus 1,5 g *p-Toluolsulfinsäure*, 1 g Eg., 2 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. H_2SO_4 ; F. 75°; Löslichkeit ähnlich dem Benzolsulfinsäureanhydrid; ist beständiger als die Benzolverb.; wird beim Erwärmen mit Sodälösung als *p-Toluolsulfinsäure* rasch gel.; zers. sich bei längerem Aufbewahren zu *p-Toluolthiosulfosäure-p-tolyloxyester*, F. 77—78°, und zu *p-Toluolsulfinsäure* und *p-Toluolsulfosäure*. — *p-Xylolsulfinsäureanhydrid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$; aus 1,4 g *p-Xylolsulfinsäure*, 1 g Eg., 2 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung; F. 68—69°; Löslichkeit wie bei der Benzolverb.; ist nach 12 bis 20 Stdn. im Vakuumexsiccator fast vollständig zerflossen unter B. von *p-Xylolsulfosäure* und dem *p-Xyloxyester der p-Xylothiosulfosäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$; weiße Täfelchen (aus h. A.), F. 70—72°. Beide Körper entstehen auch, wenn man das Anhydrid 3 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120—130° erhitzt. — *Pseudocumolsulfinsäureanhydrid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$; aus 0,75 g Pseudocumolsulfinsäure, 1 g Eg., 2 g Essigsäureanhydrid u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung; Fällung durch Eiswasser; F. 92—93°. — *Mesitylensulfinsäureanhydrid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$; F. unscharf 118—121°. — *p-Cymolsulfinsäureanhydrid*; in k. Sodalsg. unl. Öl, vermutlich ein Gemisch der beiden möglichen Stellungsisomeren. — *p-Brombenzolsulfinsäureanhydrid*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; außerordentlich zersetzlich; schm., frisch dargestellt, unvollkommen bei 79—81°, vollständig bei 108—109°; nach 10 Min. langem Stehen wird vollkommenes Schmelzen erst bei 140° unter merklicher Zers. erreicht; nach längerem Aufbewahren steigt der F. auf 150—155° unter Braunfärbung und Zers.; es besteht dann der Hauptsache nach aus *p-Brombenzothiosulfosäure-p-bromphenyloxyester (p-Brombenzoldisulfoxyd)*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_2$; der Ester entsteht auch, wenn *p-Brombenzolsulfinsäure* mit W. 3 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120—130° erhitzt wird; weiße, glänzende Blättchen (aus absol. A.), F. 155,5°. — *p-Jodbenzolsulfinsäure*; aus

10 g Jodbenzol, 40 g CS₂ und 12 g AlCl₃ beim Einleiten von HCl und SO₂ bei 0°; Krystalle (aus W.); ihr *Anhydrid* ist, wie die Bromverb., außerordentlich zersetzlich; beginnt, frisch dargestellt, bei 75–80° zu schm., schm. vollständig über 100°, nach $\frac{1}{2}$ Stde. schm. es vollständig erst bei 160° unter Zers. und Jodentw. und B. des Thiosulfosäureesters des p-Jodbenzoldisulfoxyds.

Die Einw. von *Aminen* auf die Sulfinsäureanhydride lieferte nicht die erhofften Amide. Aus 1 Tl. Benzolsulfinsäureanhydrid und 5–10 Tln. Ammoniumcarbonat entstand Benzolthiosulfosäurephenylester und benzolsulfosaures Ammonium, entsprechend mit p-Toluolsulfinsäureanhydrid der p-Tolylolester der p-Toluolthiosulfosäure u. das *NH₄-Salz der p-Toluolsulfosäure*, C₇H₁₁O₃NS; seidglänzende Blättchen (aus A.), zers. sich bei 180°; mit NH₃-Gas entstand ebenfalls dieses NH₄-Salz; in einer H-Atmosphäre entstand nebenbei etwas p-Toluolsulfosäureamid. — Aus Benzolsulfinsäureanhydrid und Diäthylamin entstand das *Diäthylaminsalz der Benzolsulfinsäure*, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 109–110°. Mit Anilin entstand *p-Aminodiphenylsulfoxyd*, Krystalle (aus A.), F. 150°. Mit 4 Tln. p-Toluidin bei 130° entstand *benzolsulfinsaures p-Toluidin*, C₁₃H₁₅O₃NS; Krystalle (aus A.), F. 124–125°; ll. in W. und A. — Aus Benzolsulfinsäureanhydrid und Phenol entstand p-Oxydiphenylsulfid. — Analysenreines *benzolsulfosaures Natrium* setzt sich mit PCl₅ erst beim Erhitzen auf 130° um, unreines Benzolsulfochlorid reagiert sehr viel leichter. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3323–31. 24/10. [1/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) BLOCH.

F. Kehrman, *Konstitution und Farbe*. II. Mitteilung: *Kurze Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt H. Meyer „Über die Halochromie der Chinone“*. (I. Mitteilung: S. 692) Die Farbänderungen bei der Salzbildung chinoider Körper dürften — im Gegensatz zu der Ansicht von MEYER (S. 865), der sie durch Halochromie erklärt — auf Konstitutionsänderungen der Chromophore zurückzuführen sein (l. c.). Bei den Chinonen kommt Vierwertigwerden des O u. ferner Betätigung von Nebenvalenzen in Betracht. — Daß Phenanthrenchinon u. Chrysochinon zwei Salzreihen bilden, wurde vom Vf. schon früher hervorgehoben und auf Bibasizität zurückgeführt, eine Ansicht, die durch MEYERs Analysen bestätigt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3396. 24/10. [1/10.] Mülhausen i. E. Städt. Chemieschule.) JOST.

Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek, *Über Phenylnitroäthnylamidoxim* (II. Mitteilung über negativ substituierte Amidoxime). Zum Vergleich mit den von STEINKOPF und BOHEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1633; 41. 1044; C. 1907. I. 1733; 1908. I. 1678) beschriebenen negativ substituierten Amidoximen wurde von den Vf. das *Phenylnitroäthnylamidoxim* dargestellt. Hinsichtlich der leichten Bildungsweise schließt es sich den Halogenverbb. an, unterscheidet sich von diesen aber durch seine große Unbeständigkeit. — Aus aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium in W. wird durch eine konz. wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin das *Phenylnitroäthnylamidoxim*, C₆H₅·CH(NO₂)·C(N·OH)·NH₂, erhalten; Krystalle aus Ä. + Lg., F. 125°; ll. in W., Methylalkohol, A., Aceton; weniger l. in Ä.; unl. in Lg., Bzl., Toluol; zers. sich nach wenigen Tagen beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen; reduziert in der Kälte alkal. HgCl₂; gibt mit FeCl₃ eine violette Färbung. — HCl-Salz. Krystalle, F. 153°. — *aci-Phenylnitroäthnylamidoximkupfer*, C₆H₅·C(N·O)·C(NH₂)·N·O·Cu. Aus CuSO₄ und der Lsg., die man aus aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium, Na₂CO₃ und salzsaurem Hydroxylamin in W. erhält. Hellgrüner, unl. Nd. — C₆H₅·C(NH₂)·N·OH : NO·O·Ba. Analog dem Cu-Salz mittels BaCl₂. Weiße Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3566–68. 24/10. [12/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Wilhelm Steinkopf und H. Grünupp, *Über bromierte Amidoxime* (III. Mit-

teilung über negativ substituierte Amidoxime). Zum Vergleich mit den chlor-, jod-, nitro- und phenylsubstituierten Amidoximen (s. vorstehendes Ref.) wurden α -bromsubstituierte Amidoxime, und zwar das Mono-, Di- und Tribromäthenylamidoxim dargestellt. Hinsichtlich der leichten Bildungsweise schließen sich diese Körper den früher beschriebenen Verbb. an. Die Mono- und Dibromverb. sind gegen W. relativ beständig, während der Tribromkörper sich leicht zers. — Aus einer methylalkoh. Lsg. von Hydroxylamin, die aus salzsaurem Hydroxylamin und Na in Methylalkohol gewonnen wird, erhält man durch Hinzufügen von Bromacetonitril bei 0° bis -8° das *Bromäthenylamidoxim*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{NOH}$; gelblichweiße Blättchen aus absol. Methylalkohol, F. 95–96°; l. in W. und Methylalkohol, wl. in A., sonst unl.; gibt in Lsg. mit FeCl_3 eine rotbraune Färbung, wird beim Kochen mit alkal. HgCl_2 reduziert. — Aus methylalkoh. Hydroxylamin und Dibromacetonitril in Methylalkohol bei höchstens 0° entsteht das *Dibromäthenylamidoxim*, $\text{CHBr}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$. Nadeln aus sd. Toluol, F. 120°; l. in Ä., Methylalkohol, A., Essigester, Aceton, CCl_4 ; wl. in W., Bzl., Toluol; unl. in Lg.; Verhalten gegen FeCl_3 und alkal. HgCl_2 wie oben. — HCl-Salz. Pulver, F. 163–165° unter Zers. — Aus Hydroxylamin und Tribromacetonitril in absol. Methylalkohol unter starker Kühlung wird das *Tribromäthenylamidoxim*, $\text{CBr}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{OH}$, erhalten; Pulver (aus absol. A. + absol. Ä.), F. 126°; ll. in W., Methylalkohol, A., sonst kaum l. oder unl., gibt mit FeCl_3 eine braunrote Färbung; zers. sich beim Aufbewahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3569–71. 24/10. [12/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Wilhelm Steinkopf, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide. Während das Nitroacetamid mit Thionylchlorid das Nitroacetimidchlorid bildet, konnten auf analogem Wege aus anderen negativ substituierten Säureamiden keine beständigen Säureimidchloride gewonnen werden. Ebenso wenig wurden diese Verbb. beim Ersatz des Thionylchlorids durch PCl_5 erhalten. Es zeigte sich, daß allgemein bei der Einw. von PCl_5 auf α -halogenierte Säureamide analoge Cl- und P-haltige Verbb. entstehen, wie dies von WALLACH (LIEBIGS Ann. 184. 26) für das Di- und Trichloracetamid nachgewiesen worden ist. Die z. B. aus dem Trichloracetamid gewonnene Verb. hat die Zus. $\text{CCl}_3\cdot\text{CCl}:\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$ und wird als Derivat einer hypothetischen Trichloracetamidphosphorigsäure, $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$, mit *Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid* bezeichnet. Bei der Einw. von W. (Luftfeuchtigkeit) geht das Imidchlorid in das *Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid* über. — Von einer Verb., wie sie die erwähnte hypothetische S. darstellt, lassen sich theoretisch einerseits alle die Verbb. ableiten, die man durch Veränderung der Säureamidgruppe, u. andererseits alle die, welche man aus der phosphorigen S. erhalten kann. Während von den Verbb. die zu der ersten Gruppe gehören, nur die oben erwähnten Amidderivate u. Imidchloride erhalten wurden, ließen sich von denen der zweiten Gruppe Chloride, Ester, Anilide und Hydrazide darstellen.

Mit **C. Benedek**. Aus PCl_5 u. Chloracetamid wird beim Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei 60° das *Chloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{POCl}_2$, als klare Fl. erhalten, die sich beim Erhitzen im Vakuum zers. — Läßt man das Imidchlorid an der Luft stehen, so gibt es neben schwierigen Zersetzungsprod. in geringer Menge das *Chloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$; Krystalle aus Bzl., wird durch die Luftfeuchtigkeit zers.

Gießt man die Lsg., welche aus PCl_5 und Dichloracetamid unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei 50–60° erhalten wird und das Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid enthält, heiß in Lg. und verdunstet das Lösungsmittel an der Luft, so resultiert das *Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_4\text{P}$; Tafeln

aus Bzl., F. 112—113°, ll. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., Lg. — Das Acetamidderivat gibt mit alkoh. Na-Alkoholat den *Dichloracetamidphosphorigsäurediäthylester*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$; Nadeln aus W., F. 72—73°; wl. in k. W. und PAe., zl. in Bzl., ll. in Methylalkohol, A. u. Ä.; ll. in verd. NaOH und NH_3 ; gibt in NH_3 -Lsg. mit PtCl_4 einen gelben Nd. — *Dichloracetamidphosphorigsäurediamid*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 1 Mol. des Acetamidderivats und 4 Mol. Anilin in Ä. oder aus 1 Mol. des Imidechlorids in Lg. und 6 Mol. Anilin in Ä. Nadeln aus A., F. 219—220°; ll. in Aceton, h. Methylalkohol u. A., unl. in W., Bzl., Lg. — *Dichloracetamidphosphorigsäurebisphenylhydrazid*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 1 Mol. Acetamidderivat u. 4 Mol. Phenylhydrazin in Ä. Krystalle aus A., F. 190° unter Zers.; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W., Bzl., Lg. — *Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_2\text{P}$, analog der entsprechenden Dichloracetamidverb. aus Trichloracetamid erhalten. Nadeln aus h. Lg., F. 146—148°; ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. CS_2 und Lg.; wird durch W. in Phosphorsäure und Trichloracetamid gespalten. — *Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$, aus dem Amidderivat oder dem Imidechlorid durch Methylalkohol. Blättchen aus W., F. 105—107°; ll. in A., Aceton, Chlf., zl. in Ä., CS_2 und Bzl., wl. in W., unl. in PAe.; ll. in verd. Alkalien, NH_3 u. Barytwasser. — $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$. Krystalle, F. ca. 135°, ll. in W., A., unl. in Ä., Chlf., gibt in wss. Lsg. mit FeCl_3 eine weiße, mit PtCl_4 eine gelbe Fällung; hygroskopisch. — *Diäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$. Krystalle aus Lg., F. 47—48°, ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in k. Lg. — *Diamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3\text{P}$, aus dem Imidechlorid u. Anilin in Ä. Nadeln aus A., F. 194 bis 195°; l. in Ä. und Chlf., wl. in k. Bzl., kaum l. in Lg. — *Bisphenylhydrazid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_3\text{P}$, aus dem Amidchlorid u. Phenylhydrazin in Ä. Krystalle aus A., F. 237—238° unter Zers.

Das aus PCl_5 und Bromacetamid entstehende Prod. ist so zersetzlich, daß aus ihm weder das entsprechende Amidderivat, noch der Ester oder das Anilid erhalten werden konnten. Es war eine Fl., die nicht gereinigt werden konnte. Seine Analysen gaben Näherungswerte für Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ONCl}_2\text{BrP}$.

Mit H. Grünupp. *Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{ONCl}_2\text{Br}_2\text{P}$, aus Tribromacetamid und PCl_5 bei Abschluß der Luftfeuchtigkeit bei 90—110°. Krystallinisch. — *Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_2\text{Br}_2\text{P}$. Krystalle aus Bzl., F. 105—106°, zers. sich an der Luft. — *Dibrommethoxyacetamidphosphorigsäuredimethylester*, $\text{CBr}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, aus dem Amidderivat in Methylalkohol durch methylalkoh. Na-Methylat erhalten. Krystalle aus h. W., F. 92—93°; wl. in k. W. und Toluol, unl. in Lg. und Bzl. — *Dibromäthoxyacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NBr}_2\text{P}$. Analog der Methylverb. aus absol. A. und Na-Alkoholat. Nadeln aus W., F. 91°; wl. außer in Methylalkohol und A.

Mit G. Kirchhoff. Bei der Einw. von PCl_5 auf Jodacetamid tritt völlige Zers. unter J-Abscheidung ein. — Aus Chlorbromacetamid und PCl_5 bei ca. 90° entsteht das fl. *Chlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*. Bei der Zers. des rohen Imidechlorids an der Luft wird das zersetzliche *Amidderivat* erhalten; dieses gibt mit absol. A. und alkoh. Na-Äthylat den *Chlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $\text{CHClBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Krystalle aus W., F. 67—68°, ll. in Ä., Methylalkohol, A., zl. in W., fast unl. in Lg. — *Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$, aus PCl_5 und Dichlorbromacetamid bei 80—100°. Krystalle, F. ca. 68°. — *Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_4\text{BrP}$. Krystalle aus Lg., F. 147°; ll. in Ä., Chlf., CCl_4 , CS_2 , Bzl., wl. in k. Lg. — *Dimethylester*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_2\text{BrP}$. Krystalle aus W., F. 107°; sll. in A., zl. in k. W., wl. in Chlf., Ä., Lg. — *Diäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NCl}_2\text{BrP}$. Krystalle aus W., F. 76—77°; sll. in Ä., Bzl., A., weniger l. in Lg., wl. in k. W.

Beim Sättigen einer konz., wss. Lsg. von Nitroacetamidammoniak mit Cl entsteht das *Dichlornitroacetamid*, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Krystalle aus W., F. 94–95°; sll. in Ä., A., l. in Aceton, Essigester; wl. in Chlf., CCl_4 , Lg., Bzl., swl. in W. u. CS_2 . — *Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$, aus dem Amid und PCl_5 bei 60°. Krystalle, beginnen bei 55–60° zu schm.; ll. in Ä., Lg., A., wl. in Bzl. — *Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{HO}_4\text{N}_2\text{Cl}_4\text{P}$. Krystalle aus Bzl., F. 165° unter Zers., sll. in Ä., A., wl. in Chlf., kaum l. in CS_2 und Bzl., unl. in Lg. — *Diäthylester*, aus dem Amidderivat und alkoh. Na-Äthylat. Nadeln aus Lg., F. 56°. — *Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$, aus Dibromnitroacetamid u. PCl_5 bei 65–70°. Krystalle, beginnen bei ca. 65° zu schm. — *Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid*, Krystalle, beginnt bei ca. 150° zu sintern, schm. bei 187–188° unter Zers.

Mit C. Benedek. Aus PCl_5 und Phenylbromacetamid (s. folgendes Ref.) bei 70° wurde eine nicht destillierbare, in Lg. unl. Fl. erhalten, der nach der Analyse u. der Analogie mit den übrigen Körpern die Zus. eines *Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorids*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$, zukommt. Das entsprechende Amidderivat und der Methyl ester konnte infolge der großen Zersetzlichkeit des Imidchlorids nicht erhalten werden.

Diphenylchloracetamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ONCl}$, wird aus dem entsprechenden Chlorid in Ä. durch Einleiten von NH_3 erhalten. Krystalle aus Toluol, F. 111–113°; ll. in Chlf., weniger l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — Beim Erhitzen des Amids mit PCl_5 auf 60–70° u. schließlich auf 70–80° entsteht eine gelbe Lsg., die in einer Kältemischung zähfl. wird (Imidchlorid). Löst man dieses in Lg. u. leitet einen kräftigen Strom von feuchter Luft durch die Lsg., so erhält man das *Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$, Krystalle aus CS_2 + Lg., F. 122–123°. — *Dimethylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NCIP}$, aus dem Imidchlorid u. absol. Methylalkohol. Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 104–106°; ll. in Chlf., wl. in CS_2 , unl. in W., Ä., Lg., sll. in verd. Alkalien. — α -*Dichlorpropionimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$, aus α -Dichlorpropionamid u. PCl_5 bei 85–95°. Nadeln aus PAe., F. ca. 80°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. — α -*Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_2\text{P}$. Nadeln aus Bzl., F. 127–128° nach vorherigem Sintern; sll. in Chlf. u. Aceton, ll. in Ä. u. CCl_4 ; wl. in CS_2 , Lg., k. Bzl.; kaum l. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3571–95. 24/10. [12/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

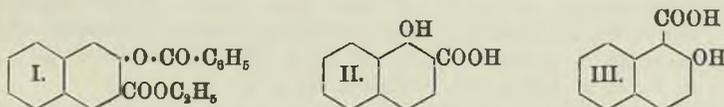
Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek, *Über o-Bromphenyl und Phenylbromacetamid*. Zum Vergleich mit dem Nitroacetamid sollte das Phenylnitroacetamid dargestellt werden. Vers., dieses Amid durch Verseifen des Phenylnitroacetamidnitrils, durch Umsetzung des Phenylacetamids mit Äthylnitrit und Na, sowie durch Einw. von AgNO_3 auf Phenylbromacetamid verliefen resultatlos. — Läßt man Brom auf Phenylacetamid in wss. Suspension einwirken, so entsteht das *o-Bromphenylacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; Krystalle aus A., F. 181°, l. in w. A. u. Bzl., sonst unl.; liefert in konz. H_2SO_4 mit NaNO_2 die *o-Bromphenyllessigsäure*. — Beim Einleiten von NH_3 in eine Bzl.-Lsg. von Phenylbromacetylchlorid wird das *Phenylbromacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, erhalten; Krystalle aus Bzl., F. 143 bis 144°, l. in Methylalkohol, A., w. W. u. Bzl.; unl. in Ä. u. Lg.; gibt mit salpetriger S. die Phenylbromessigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3595–98. 24/10. [12/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Lassar-Cohn und Josef Löwenstein, *Eine Gesetzmäßigkeit beim Benzoylieren aromatischer Oxy Säuren und ihrer Ester*. Salicylsäure läßt sich in Form des Dikaliumsalicylats (die freie S. reagiert nur schwer) durch Kaliumhypohalogenide

leicht halogenieren. Das K-Salz der *Acetylsalicylsäure*, wo das phenolische H-Atom durch den Säurerest ersetzt ist, gibt dabei stets *Dibromsalicylsäure* u. *Tribromphenol* (an Stelle der erwarteten Monobromsalicylsäure). — *Benzoylsalicylsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht in geringer Ausbeute bei vollständigem Ausschuß von W. durch Mischen der Lsg. von Benzoylchlorid in Bzn. mit der Suspension von Dikaliumsalicylat in Bzn. unter Kühlung und 6-stdg. Rühren; Krystalle aus verd. A.; F. 132°; ll. in Ä., A., Chlf.; wl. in h. W., fast unl. in k. W.; unl. in Bzn. Die Lsg. in verd. A. gibt nicht die Salicylsäurerk.; durch Alkali erfolgt Spaltung in Salicylsäure und Benzoesäure. — Verdunstet man im Vakuum eine Lsg. der S. in Kalkwasser, so ergibt sich als Rückstand benzoesaures und salicylsaures Ca; auch Ag- und NH_4 -Salz lassen sich auf diese Weise nicht darstellen. — Pyridin-salz, große, dünne Platten.

Durch fraktionierte Dest. des Rückstandes von der Darst. der Benzoylsalicylsäure kann man Benzoesäure u. *Benzoesäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, isolieren; F. 68°. Letztere Substanz erhält man auch beim Erhitzen der Benzoylsalicylsäure über freier Flamme. — *Benzoylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, wird in quantitativer Ausbeute erhalten durch Schütteln von Salicylsäuremethylester mit NaOH und Benzoylchlorid; F. 92°; Kp.₁₃₀ 270—280°; Kp. 350—358° unter teilweiser Zers. — Auch m- und p-Oxybenzoesäure, α - und β -Oxynaphthoesäure und p-Phenolsulfosäure lassen sich nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzozylieren; dagegen gelingt die Benzozylierung der Ester sehr leicht. Nur beim *Äthylester der m-Oxybenzoesäure* wirkt die Natronlauge schon in der Kälte sofort verseifend, und man erhält nur m-Oxybenzoesäure vom F. 200°. — *Benzoylderivat des p-Oxybenzoesäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, durch Schütteln von p-Oxybenzoesäureester mit Benzoylchlorid u. NaOH; Krystalle; F. 94°; Kp. 358—360° unzersetzt, unl. in W.

Analog gewinnt man das *Benzoylderivat des β -Oxynaphthoesäureäthylesters* (I.) aus β -Oxynaphthoesäureester (F. 216°); F. 98°; Kp. 342—345°. — Die α -Oxynaphthoesäure wird gewöhnlich nach II. formuliert; da aber die S. durch Einleiten von



HCl in die absol.-alkoh. Lsg. nicht verestert wird, so müssen beide o-Stellungen neben der Carboxylgruppe besetzt sein, und dem entspricht Formel III. — Den Ester der α -Oxynaphthoesäure erhält man aus dem Ag-Salz + C_6H_5J im Rohr bei 100°; Krystalle aus A.; F. 46°. — *Benzoylderivat*, nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 51°. — *p-Phenolsulfosäure*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, aus basischem Ba-Salz (fast unl.) durch die berechnete Menge H_2SO_4 ; die wss. Lsg. der S. löst frisches Ag-Carbonat leicht. — Ag-Salz, weiß; ll. in W.; liefert mit C_6H_5J im Rohr bei 100° *p-Phenolsulfosäureäthylester*, der beim Umkrystallisieren teilweise verharzt und nicht rein erhalten wurde. — Liefert ein ausgezeichnet krystallisierendes *Benzoylderivat*, $C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$; F. 62°. — Das voneinander abweichende Verhalten der Oxysäuren u. ihrer Alkylester dürfte gesetzmäßig sein. Die Verss. zeigen, daß — unabhängig von der Stellung einer Carboxyl- oder Sulfosäuregruppe zur OH-Gruppe am Ring — man diese OH-Gruppe nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzozylieren kann; der Einfluß der Säuregruppe läßt sich jedoch ausschalten, wenn man ihre H-Atome durch Alkyl festlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3360—67. 24/10. [1/10.]) JOST.

A. Wahl und A. Meyer, *Über die Hexahydrobenzoylessigester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 1068.) Nachzutragen ist folgendes.

Hexahydrobenzoesäure, Kp.₁₅ 122—124°, *Methylester*, Kp.₁₅ 73°, *Äthylester*, Kp.₁₅ 82 bis 83°. — *Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester*, C₁₁H₁₈O₈ = C₆H₁₁·CO·CH₂·COOC₂H₅, gereinigt über das Kupfersalz, Kp.₁₉ 146—147°, D.^o 1,039, D.¹⁸ 1,025, färbt FeCl₃ violett. (C₁₁H₁₇O₈)₂Cu, dunkelgrüne Blättchen aus Ä. + PAe., F. 120° (Hg-Bad), unl. in W., wl. in k. A., ll. in Ä. — *Hexahydrobenzoylessigsäuremethylester*, C₁₀H₁₆O₈, gereinigt über das Kupfersalz, Kp.₂₀ 138°, D.¹⁸ 1,054. (C₁₀H₁₅O₈)₂Cu, grüne Blättchen, heller als diejenigen des vorhergehenden Kupfersalzes, F. 137—138° (Hg-Bad), ll.

in Ä. — *Phenyl-1-cyclohexyl-3-pyrazolon-5*, C₁₅H₁₈ON₂ = C₆H₁₁·C(N·N(C₆H₅))·CO·CH₃, aus den Hexahydrobenzoylessigestern und Phenylhydrazin, weiße Blättchen aus sd. A., F. 126°, wl. in k. A., leichter in sd. A. — *Cyclohexylisoxazol*, C₉H₁₃O₂N = C₆H₁₁·C(N·O·CO)·CH₃, aus den Hexahydrobenzoylessigestern und Hydroxylamin, lange, weiße Nadeln aus Ä. + PAe., F. 42°, ll. in A. u. Ä., unl. in W., wl. in PAe.

Aus den Destillationsrückständen der Hexahydrobenzoylessigester schieden sich nach längerer Zeit weiße Nadeln vom F. 90—91° und der Zus. C₁₈H₁₄O₄ ab, in denen vielleicht das *Cyclohexyl-6-hexahydrobenzoyl-β-α,γ-pyronon*, C₆H₁₁·CO·CH·CO·O·C(C₆H₁₁):CH·CO, vorliegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 957—63. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

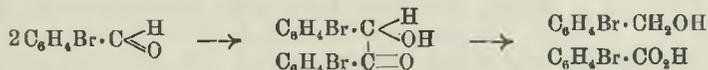
Ph. Barbier und V. Grignard, *Über die aktiven Pinon- und Pinsäuren*. Bei der Oxydation des Pinens mittels KMnO₄ ist bisher als erste Säurestufe nur racem. Pinonsäure neben einer schwach aktiven, öligen S. erhalten worden. Vf. führen dieses Ergebnis auf die Verwendung von nur schwach links- oder rechtsdrehendem Pinen zurück. In der Tat erhielten Vf., als sie ein *l*-Pinen, [α]_D = −37° 2', bzw. −32° 3', durch KMnO₄ in üblicher Weise oxydierten, neben rac.-Pinonsäure und anderen SS. die *l*-Pinonsäure, C₁₀H₁₆O₈, Nadeln, F. 67—69°, ll. in W. und Ä., zl. in Ohlf., fast unl. in Lg., [α]_D = −90° 5' (in Chlf.). Bildet mit Hydroxylamin ein Gemisch von β- und γ-Oxim; γ-Oxim, mikrokrystallinische Körnchen, F. 189 bis 191°, rechtsdrehend, swl. in Ä.; β-Oxim, große Tafeln, F. 128°, linksdrehend, ll. in Ä. Liefert bei der Oxydation mittels NaOCl oder NaOBr *d*-Pinonsäure, C₉H₁₄O₄, Prismenbüschel aus Ä. + Lg., F. 135—136°, Kp.₁₇ 225°, [α]_D = +7° 1' (in Aceton), ll. in W. u. Ä., zl. in Aceton, wl. in Chlf. u. Bzl., fast unl. in Lg.

Die Oxydation eines aus dem Myrtenöl isolierten *d*-Pinens, D.^o 0,8745, D.¹⁴ 0,8635, Kp. 155—158°, [α]_D = +39° 4', n_D = 1,46977, mittels KMnO₄ führte in analoger Weise zu einem Gemisch der rac.- u. *d*-Pinonsäure. Letztere, F. 67—68°, [α]_D = +89°, gleicht im übrigen der *l*-S. und bildet bei der Eiaw. von Hydroxylamin das β- und γ-Oxim von BAEYER. — Die von TIEMANN beschriebene und die obige *l*-Pinonsäure sind vielleicht die beiden theoretisch möglichen cis- u. trans Isomeren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 597—600. [5/10.*]) DÜSTERBEHN.

Th. Ekecrantz und Alfr. Ahlqvist, *Zur Kenntnis der Benzoinkondensation*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 878; C. 1908. I. 1546.) Die Benzoinkondensation ist nicht generell mit aromatischen Aldehyden durchführbar. Durch Eintritt von Amino-, Hydroxyl- und Nitrogruppen, sowie von größeren Seitenketten wird sie verhindert; bei alkyl- und alkoxy-substituierten Aldehyden kommt die Rk. im allgemeinen sehr bald in einem Gleichgewicht zwischen Kondensationsprod. und unverändertem Aldehyd zum Stillstand. Die m-Stellung der substituierenden Gruppe scheint die für die Durchführung der Rk. günstigste zu sein. Als Nebenrk. kommt B. der dem Aldehyd entsprechenden S. vor; bei nitrosubstituiertem Benzaldehyd entsteht statt Benzoin S. in reichlicher Menge, bei m- und p-Nitrobenzaldehyd zugleich die entsprechenden Äthylester; bei flüchtigen Aldehyden können oft im

Destillat die entsprechenden Cyanhydrine nachgewiesen werden. — Da bei den ausgeführten Kondensationsverss. der dem Aldehyd entsprechende (durch gleichzeitige Oxydation u. Reduktion gebildete) A. in keinem Fall nachgewiesen werden konnte, so nimmt dieser wahrscheinlich an einigen Rkk. teil, als deren Endprod. Harze entstehen, die sich immer in größerer oder geringerer Menge bei Einw. von KCN auf substituierte, aromatische Aldehyde bildet.

Das verschiedene Verhalten aromatischer Aldehyde bei Einw. von KCN läßt sich, ohne daß die von BREDIG und STERN (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 582; C. 1904. II. 835) aufgestellte Hypothese, nach der die Benzoinkondensation durch Cyanionenkatalyse verursacht werde, ihre Gültigkeit zu verlieren braucht, durch den Säurecharakter der Aldehyde erklären. Bei allen Aldehyden, deren Dissoziationsgrad größer ist als bei HCN, z. B. bei *o*-Nitrobenzaldehyd, würde demnach bei der Rk. Aldehydsalz in relativ reichlicher Menge bei gleichzeitiger B. des nur unbedeutend dissoziierten HCN entstehen. — Die B. der dem Aldehyd entsprechenden S. erklärt sich durch die Hydrolyse des KCN in W.; unter dem Einfluß des schwachen Alkalis wandert ein H-Atom aus einem Aldehydmol. in das andere, dann erfolgt Hydrolyse unter B. von A. und S.:



Durch die B. der stark dissoziierten K-Salze der entsprechenden SS. wird endlich die Konzentration der Cyanionen so vermindert, daß eine Benzoinkondensation nicht stattfinden kann. Letztere kann also nur bei solchen Aldehyden erfolgen, die nur in geringem Grad zur Salzbildung neigen, z. B. Benzaldehyd, dessen Alkyl-, Halogen- u. Alkoxylosubstitutionsprodd. und Furfurol. In Fällen, wo der eintretende Substituent den Dissoziationsgrad des Aldehyds nicht wesentlich ändert, wird die Kondensation durch die Ggw. einer Seitenkette erheblich verlangsamt.

Experimenteller Teil. In der Regel wurden 10–20 g Aldehyd in der 4-fachen Menge 66%ig. A. gel. und nach Zusatz von gereinigtem KCN (10–15% des Aldehyds) unter Rückflußkühlung mindestens 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt oder im Rohr 2–3 Stdn. auf 60° gehalten. Unveränderter Aldehyd etc. wurde dann mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand mit Ä. u. der beim Abdestillieren des Ä. bleibende Rückstand mit w. Lg. extrahiert. — Bei der Benzoinkondensation des *Benzaldehyds* läßt sich neben Benzoin, Benzoesäure und unverändertem Aldehyd noch Mandelsäurenitril isolieren. — Von den 3 *Toluylaldehyden* reagiert am langsamsten die *p*-, am schnellsten die *m*-Verb. Aus *p*-Toluylaldehyd wurde neben *p*-Toluoïn (F. 88–89°) *p*-Toluylsäure isoliert. — *o*-Toluoïn, C₁₀H₁₀O₂, feine, seidglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 79°; ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ä. — *m*-Toluoïn war aus dem sirupähnlichen Rückstand nicht isolierbar; durch Oxydation von 10 g des Rohprod. mit 5 g CrO₃ in 50 g Eg. entsteht direkt *m*-Tolil, C₁₀H₁₀O₂ = H₅C·C₆H₄·CO·CO·C₆H₄·CH₃; gelbweiße Nadeln (aus A.), F. 103°. — Aus Cuminol entsteht mit KCN in 80%ig. A. neben Cuminol Cuminsäure.

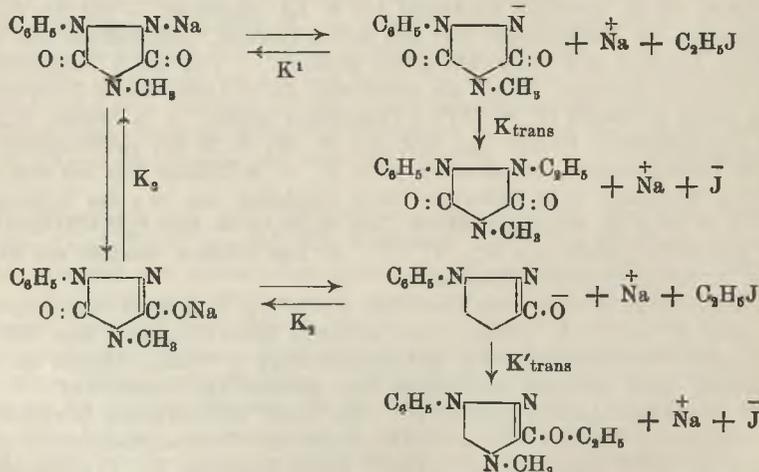
Salicylaldehyd erleidet beim Erwärmen mit 80%ig. A. u. KCN eine tiefgehende Zers. unter B. von in Ä. l. Harz, aber entgegen ZINCKE (LIEBIGS Ann. 216. 316. Ann.) keine Benzoinkondensation. *p*-Oxybenzaldehyd u. Vanillin bleiben bei dieser Behandlung unter geringer Harzbildung zum größten Teil unverändert. — *Anisaldehyd* gibt neben Anisoin Anissäure. — Der durch mehrstündiges Erwärmen von Vanillinkalium u. Benzylchlorid in CH₃OH darstellbare *Protocatechualdehyd-3-methyl-4-benzyläther* liefert kein Benzoin. — Durch 3-stdg. Erwärmen von 15 g Benzaldehyd und 20,5 g Anisaldehyd mit 5 g KCN in 150 ccm 80%ig. A. erhält man das dem

Benzfurin E. FISCHERS analoge *Benzanisoin*, $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 105 bis 106°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, weniger leicht in Ä. und Lg. — Entsprechend entsteht *Cuminanisoin*, $C_{18}H_{20}O_3 = H_7C_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ oder $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_7$, aus 15 g Cuminol und 14 g Anisaldehyd mit 4 g KCN in 80%ig. A.; Krystalle (aus verd. A.), F. 81—82°; ll. in organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Lg.

Verhalten der *Nitrobenzaldehyde* gegen KCN s. o. *m*-Chlorbenzaldehyd liefert geringe Mengen *m*-Dichlorbenzoin neben *m*-Chlorbenzoesäure. — Bei 3-stdg. Erwärmen von 20 g *m*-Brombenzaldehyd mit 2 g KCN in 80 g 66%ig. A. auf 60° im Rohr entsteht neben *m*-Brombenzaldehydcyanhydrin und *m*-Brombenzoesäure *m*-Dibrombenzoin, $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4Br$; hellgelbe Nadelchen (aus verd. A.), F. 123—124°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — Bei Verss. mit *m*-Aminobenzaldehyd konnte kein identifizierbares Reaktionsprod. isoliert werden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 13. 26 S. [22/4.] Stockholm. Chem. Lab. d. Pharmazent. Inst.) HÖHN.

A. Wahl und A. Meyer, *Über einige Derivate des Phenylisoxazolons*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 1702.) Zu verbessern ist der F. des *Dimethylaminophenyliminophenylisoxazolons* in 164—165° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 951—57. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

S. F. Acree, J. M. Johnson, R. F. Brunel, G. H. Shadinger und Sidney Nirdlinger, *Über die Reaktionen tautomerer Säuren und Salze mit Diazomethan und Alkylhaloiden*. 14. Mitteilung über *Urazole*. (Vgl. Amer. Chem. Journ 39. 226; C. 1908. I. 1464 u. frühere Mitteilungen.) Durch die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Unterss. ist mit praktisch absoluter Sicherheit festgestellt worden, daß die beiden Formen der tautomerer Salze des *1-Phenyl-4-methylurazols* in Lsg. nebeneinander existieren, und daß sowohl die Enol- als auch die Ketoanionen sich mit dem molekularen Alkylhaloid (vielleicht auch mit Säurechlorid und anderen CO-Verbb.) umsetzen, wobei sowohl stabile O- als auch N-Äther entstehen. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge werden durch das folgende Schema erläutert:



Durch die mit den Salzen des *1-Phenyl-4-methylurazols*, *1-Phenyl-2-methylurazols*

1-Phenyl-3-thiourazols, 1-Phenyl-3-methylthiourazols u. 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazols ausgeführten Verss. wird der erste quantitativ geführte Beweis erbracht, daß die isomeren Äther bei der Einw. von Alkylhaloiden auf die entsprechenden tautomeren Salze gebildet werden. Die erhaltenen Resultate können durch keine der bisher aufgestellten Theorien (COMSTOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2274; C. 90. II. 441; WHEELER, Amer. Chem. Journ. 30. 28; C. 1903. II. 361; NEF, LIEBIGS Ann. 277. 59; C. 93. II. 967; MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. 46. 189; C. 92. II. 612) vollkommen erklärt werden.

Die Ergebnisse der quantitativen Verss. der Vff. stehen mit der Voraussetzung im Einklang, daß die benutzten Alkyljodide sich mit dem Anion unter B. eines komplexen Anions vereinigen, welches sich dann entweder in den Ester und ein Halogenion spaltet oder mit dem Kation reagiert u. so das Endprod. liefert. Das Verhältnis des N-Äthers zum O-Äther ist je nach Art des benutzten Salzes ein anderes, ein Zusatz von NaJ zu Lsgg. von C_6H_5J u. Natriumurazol hat eine katalytische Änderung dieses Verhältnisses nicht zur Folge. Dies scheint zu beweisen, daß der Gleichgewichtszustand zwischen den molekularen Formen der Salze und nicht zwischen den Anionen besteht. Die Theorie, daß zwei Salze in molekularem Gleichgewicht zueinander stehen, ermöglicht die Voraussage, daß bei Anwendung derselben Alkylhaloide verschiedene Salze, da sie ungleiche, substituierende Gruppen enthalten, auch verschiedene Werte für K_1 , K_2 und K_3 und dementsprechend auch verschiedene Werte für das Verhältnis N-Äther : O-Äther ergeben werden. Dies wurde tatsächlich experimentell festgestellt. Ferner wurde festgestellt, daß die Werte für das Verhältnis N-Äther : O-Äther bei den K- u. Ag-Salzen des 1-Phenyl-4-methylurazols unter Anwendung von C_6H_5J bei 22°, 60° und 90°, sowie bei den Na- und Ag-Salzen unter Anwendung von C_6H_5J bei 0°, 30° u. 60° konstant sind. Dies beweist, daß sich das Verhältnis zwischen den molekularen Formen bei wechselnder Temp. nicht in merklichem Grade ändert.

Beim Wechsel des Lösungsmittels verändert sich auch das Verhältnis N-Äther : O-Äther. Wirkt C_6H_5J auf das Ag-Salz des 1-Phenyl-4-methylurazols bei 60° ein, so ist das Verhältnis in äth. Lsg. 35 : 65, in 40%ig. A. 40 : 60, in absol. A. 33 : 67, in Aceton 39,5 : 60,5 und in W. 37 : 63. Die Schwankungen dieser Zahlen müssen entweder auf eine Änderung der relativen Reaktionsfähigkeit der Anionen gegenüber dem C_6H_5J oder aber darauf zurückgeführt werden, daß der Wert für K_3 je nach Art des Lösungsmittels ein anderer wird. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß erheblichere Änderungen der ersten Art vorhanden sind, daß aber der Wert für K_3 schwanken kann, ist schon durch die Unterss. DIMBOTS beim 1-Phenyl-5-oxo-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester nahezu zur Gewißheit geworden.

Daß ungleiche Alkylhaloide auch verschiedene Reaktionskoeffizienten K_{trans} und K'_{trans} haben, und daß sich das Verhältnis N-Äther : O-Äther ändert, wenn man auf dasselbe Salz verschiedene Alkylhaloide zur Einw. bringt, konnte ebenfalls experimentell nachgewiesen werden. Das Na-Salz des 1-Phenyl-4-methylurazols liefert mit CH_3J , C_6H_5J und C_6H_7J in einer 0,3-n. Lsg. in 40%ig. A. bei 60° die Geschwindigkeitskonstanten 2,20, 0,42 und 0,09. Eine die äquimolekulare Menge C_6H_5J enthaltende 0,3-n. Lsg. des K-Salzes setzt sich bei 60° in 40%ig. A. innerhalb 1 Stde. zu 26,5% um und liefert hierbei ein Produkt, das zu 93% aus dem N-Äther besteht. Dagegen setzt sich das K-Salz mit C_6H_5Br unter genau den gleichen Bedingungen nur zu 22,5% um, unter B. eines Prod., von dem ca. 90% N-Äther sind. Das Ag-Salz des 1-Phenyl-2-methylurazols reagiert sehr schnell mit CH_3J unter B. von je 50% N- u. O-Äther, sehr langsam dagegen mit C_6H_5J unter B. von 90% O-Äther neben nur 10% N-Äther. Auch bei anderen Salzen u. Alkylhaloiden treten ähnliche Unterschiede auf.

Bei einer Veränderung der Konzentration der miteinander reagierenden Stoffe

tritt keine wesentliche Verschiebung in dem Verhältnis N-Äther : O-Äther ein. Das Na-Salz des 1-Phenyl-4-methylurazols gibt mit C_2H_5J in 0,3-, 0,15-, 0,1- u. 0,075-n. Lsg. in 40%ig. A. bei 60° das konstante Verhältnis 94% N-Äther : 6% O-Äther. Bei Anwendung von C_3H_5J ist das Verhältnis bei den gleichen Konzentrationschwankungen 98 N-Äther : 2 O-Äther.

Mit den Quecksilbersalzen ausgeführte Verss. ergaben, daß auch bei diesen N- und O-Salze miteinander im Gleichgewicht stehen, und sowohl N-, als auch O-Äther entstehen.

Im Anschluß an die Unterss. von ACREE u. SHADINGER (l. c.) über die Rkk. tautomerer Säuren und Basen wurden die Rkk. zwischen den tautomeren SS. und Alkylhaloiden, Diazomethan, -äthan, -propan, -butan, -propylen etc. weiter verfolgt. Dabei wurde gefunden, daß in der Urazolreihe nur die Anionen der Säuren mit den Alkylhaloiden zu reagieren scheinen. Vff. halten es für möglich, daß diese Anionen sich mit dem komplexen Kation, $CH_2 : N_2 \cdot H^+$, umsetzen, das sich durch Vereinigung des Diazomethans etc. mit dem H-Ion bilden kann. Die hieraus sich ergebenden Möglichkeiten sollen später besprochen werden.

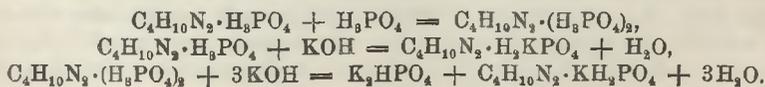
Die Einzelheiten über die Ausführung der Verss. und die experimentellen Daten sind aus dem Original zu ersehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3199—3236. 26/9. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

E. L. Pinner, Über 2-Phenyl-4,6-dioxyppyrimidin. Malonylbenzamidin oder 2-Phenyl-4,6-dioxyppyrimidin, $C_{10}H_8N_2O_2$, B. aus salzsaurem Benzamidin + Malonester mittels wss. KOH in schlechter (ca. 10%) Ausbeute, weil der Malonester durch die Lauge zu schnell verseift wird, bei Anwendung von Natriumalkoholat in ca. 50% Ausbeute; aus Eg. umkristallisiert, F. 325—330°. — 2-Phenyl-4,6-dioxy-5-bromypyrimidin, $C_{10}H_7N_2O_2Br$, B. durch Einw. von Br in Eg. auf Phenylidioxyppyrimidin in konz. HCl; hellgelbe Nadeln, bräunt sich oberhalb 280° , schm. unter Zers. bei 320° , unl. in W. und Ä., swl. in A., zwl. in A., — 2-Phenylmonoacetyl-4,6-dioxyppyrimidin, $C_{12}H_{11}N_2O_3$, u. 2-Phenyl-4,6-diacetyldioxyppyrimidin, $C_{14}H_{13}N_2O_4$, B. durch Kochen derselben Verb. mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler; kristallisiert man den beim Eingießen der Lsg. nach dem Erkalten in Pottaschelsg. entstehenden Nd. aus sehr verd. A. um, so bestehen die ersten Fraktionen aus dem Monoacetyl-, die letzten aus dem Diacetylprod. Beide bilden flache, glänzende Prismen, unl. in W. und Ä.; die Monoacetylverb. ist zll. in A., F. 195° , die Diacetylverb. sl. in A., F. 93—94°. — 2-Phenyl-4,6-dioxyppyrimidinmonoäthyläther, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, B. durch 5-stdg. Erhitzen von Phenylidioxyppyrimidin mit 2 Mol. alkoh. Kalium und 5 Mol. Äthylbromid im Bohr auf 100° ; flache Prismen, aus A. + Bzl., F. 174° , unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl., Ausbeute 30%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3517—19. 24/10. [9/10.]

BUSCH.

A. Astruc und B. Brenta, Die Phosphate und Arseniate des Piperazins. (Vgl. BRENTA, Diss. Montpellier 1908.) Dargestellt wurden die Salze: $C_4H_{10}N_2 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$, $C_4H_{10}N_2 \cdot H_3AsO_4 \cdot H_2O$, $C_4H_{10}N_2 \cdot (H_3PO_4)_2$, $C_4H_{10}N_2 \cdot (H_3AsO_4)_2$, von denen das erste bereits bekannt ist. Das Monophosphat u. Monoarseniat ist Phenolphthalein gegenüber sauer, Helianthin gegenüber alkal., das Diphosphat u. Diarseniat Phenolphthalein gegenüber sauer, Helianthin gegenüber neutral. Der Farbumschlag ist ein quantitativer, z. B.:



Versucht man, aus 2 Mol. Phosphorsäure und 3 Mol. Piperazin in wss. Lsg.

das neutrale Salz $(C_6H_{10}N_2)_3 \cdot (H_3PO_4)_2$ darzustellen, so erhält man stets das Monophosphat, welches bis zu einem gewissen Grade mit dem Dinatriumphosphat vergleichbar ist. Das Piperazindiphosphat scheint sich dagegen von der Orthophosphorsäure GIBANS, $(H_3PO_4)_2$ (S. 285. 485. 845), abzuleiten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 963—66. 20/9.—5/10.)
DÜSTERBEHN.

C. Neuberg und B. Brahn, Über Inosinsäure. (Vgl. LEVENE, JACOBS, S. 1610.) BAUER (l. c.) verwendete bei der polarimetrischen Unters. des aus Inosinsäure dargestellten Pentosephenylosazons zu kleine Substanzmengen. — Verwendet man bei der Hydrolyse der Inosinsäure 2%ig. H_2SO_4 , so erhält man nach Entfernung des Hypoxanthins, der H_3PO_4 und H_2SO_4 eine dextrogyre Lsg. von *l*-Xylose. Die Drehung der Inosinsäure ist ziemlich stark; $[\alpha]_D^{18} = -18,5^\circ$ (0,3062 g Ba-Salz in 10 ccm 2,5%ig. HCl). — Die Furfuroldest. mit HCl muß man bei Inosinsäure viel länger als gewöhnlich ausdehnen, was LEVENE und JACOBS anscheinend nicht beachtet haben. — Bei der Darst. der Inosinsäure läßt sich an Stelle von $AgNO_3$ Kupferacetat verwenden. Vorbehandlung des Fleischextrakts mit Knochenkohle u. Fällung mit Bleiacetat haben sich nicht bewährt. Ein Ersatz des absol. A. bei der Erschöpfung des Fleischextrakts durch 95%ig. ist schädlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3376—81. 29/10. [27/7.*] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.)
HÖHN.

Physiologische Chemie.

H. C. Ross, Über den Tod von Leukocyten. Vf. beschreibt die Veränderungen von Leukocyten, die in Agar gebettet, mit Methylenblau und mit verschiedenen Salzlsgg. versetzt waren. Das *Methylenblau* tötet die Zellen. Der Tod tritt ein sobald der Kern gefärbt wird. Die Färbung des Kerns wird bei steigender Temp. und noch mehr durch Zusatz von Alkali infolge vermehrter Endoamose beschleunigt. Neutralsalze verzögern die Absorption des Farbstoffs und somit den Tod der Zelle. Nach dem Tode wird das ursprüngliche gelatinöse Cytoplasma verflüssigt und die Granulae zeigen BROWNSche Bewegung. Das verflüssigte Cytoplasma wird durch Methylenblau nicht gefärbt. (Journ. of Physiol. 37. 327—32. 16/9. Liverpool. Royal South Hospital.)
GUGGENHEIM.

H. C. Ross, Über die Vacuolen der Leukocyten und Verflüssigung ihres Cytoplasmas. Vf. weist nach, daß die unter bestimmten Bedingungen in den Leukocyten sichtbaren, abweichend gefärbten Partikel keine Zellelemente, sondern kleine, im Cytoplasma suspendierte Flüssigkeitstropfen sind. Wenn das Cytoplasma getötet wird, geht es aus seiner gelatinösen Konsistenz in eine Fl. über. Es hat dann dieselbe Konsistenz wie die suspendierten Tröpfchen, und diese sind daher auch nicht mehr sichtbar. (Journ. of Physiol. 37. 333—36. 16/9. Liverpool. Royal South Hospital.)
GUGGENHEIM.

Carl H. Browning, Über die Natur der Oponine des normalen und Immunsersums und über die opsonische Einwirkung, hervorgerufen durch die Vereinigung von Immunkörper und Komplement. Die opsonische Kraft von frischem n. Meer-schweinchen- und Kaninchenserum wird gegenüber dem Staphylococcus aureus, ähnlich dem hämolytischen Komplement, durch Verdünnen mit dem 5-fachen Vol. W. u. 1½-stündiges Halten bei 37° zerstört. Das thermostabile Immunopsonin des Staphylococcus aureus dagegen erfährt durch diese Behandlung keine Veränderung in seiner Wirksamkeit. Wenn man frisches Serum mit großen Mengen erwähnter

Staphylokokken bei 37° zusammen läßt, so kann das n. Opsonin und das hämolytische Komplement absorbiert werden. Niedere Temperaturen führen nur eine teilweise Absorption des hämolytischen Komplementes, dagegen aber eine vollständige des Opsonins herbei. Die opsonische Wrkg. wird durch die Mitwrkg. des Komplementes u. Immunkörpers vergrößert. Vf. schließt daraus, daß wahrscheinlich die opsonische Wrkg. auf einem derartigen Zusammenwirken des Immunkörpers und Komplementes beruht. (Journ. Med. Research 19. 201—13. Juli. [22/5.] Glasgow. Patholog. Abtlg. der Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Otto Rosenheim und M. Christine Tebb, *Die optische Aktivität des sogenannten „Protogons“*. Vf. verfolgen das optische Verhalten eines Protogons von ca. 1% P-Gehalt in 3%ig. Pyridinlg. $[\alpha]_D^{30} = +6,8$. Beim Erwärmen oder Abkühlen der bei 30° hergestellten Pyridinlg. nimmt die Rechtsdrehung ab und geht nach intermediärer Inaktivität unter B. eines flockigen Nd. in starke Linksdrehung, $[\alpha]_D^{20} = -242^\circ$, über, die zuletzt, nach der Sedimentierung des gebildeten Nd., einer konstanten Linksdrehung, $[\alpha]_D^{20} = -13,3^\circ$, weicht. Die Wrkg. von h. A. hat keinen Einfluß auf das Verhalten des Protogons gegen polarisiertes Licht. (Journ. of Physiol. 37. 341—47. 16/9. London. Phys. Lab. Kings Coll.) GUGGENH.

Otto Rosenheim und M. Christine Tebb, *Über ein neues physikalisches Phänomen, beobachtet an der optischen Aktivität des sogenannten „Protogons“*. Vf. geben eine Erklärung für das in der obigen Arbeit beschriebene abnorme optische Verhalten des Protogons. Hiernach bewirkt das Pyridin eine Trennung der im Protogon enthaltenen P-freien Cerebroside von dem P-reichen Diaminophosphatid Sphingomyelin. Letzteres ist in Pyridin swl. und bildet den Nd. (30% des ursprünglichen Protogons). Dieser Nd. bedingt auch die intermediär beobachtete starke Linksdrehung (-242°), die durch erneute Suspension des abgesetzten Nd. wieder hervorgerufen werden kann. Auch die am Ende vorhandene konstante Linksdrehung ($-13,3^\circ$) der klaren Pyridinlg. ist durch eine Suspension von unsichtbaren Sphingomyelinpartikelchen bedingt. Durch Filtration u. Zentrifugation können diese entfernt werden, worauf die Pyridinlg. völlig inaktiv wird. Mittels des Polarisationsmikroskops wird nachgewiesen, daß das suspendierte Sphingomyelin aus anisotropen Sphärokrystallen besteht, die sich im flüssig-krySTALLINEN Zustande befinden. Vf. schlagen vor, das Drehungsvermögen suspendierter, fl. Sphärokrystalle *Sphärorotation* zu nennen. Es gelang ihnen, aus der Rinde der Nebenniere eine 3,4% P enthaltende Substanz zu isolieren, welche dieselben physikalischen Eigenschaften zeigte wie das Sphingamyelin, und welche ebenfalls Sphärorotation bewirkte. (Journ. of Physiol. 37. 348—54. 16/9. London. Phys. Lab. Kings College.) GUGGENHEIM.

Hans Euler, *Zur physiologischen Rolle der Katalase*. Erwiderung auf die Arbeit von LOEW (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 1; C. 1908. I. 2105). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 21. 609—10. 17/9. Stockholm.) PROSKAUER.

G. Moussu und Ch. Mantoux, *Über die Intradermoreaktion des Tuberkulins bei Tieren*. Das in einer früheren Mitteilung (S. 963) Intradermoreaktion genannte Injektionsverf. von Tuberkulinlg. soll nach der Ansicht der Vf. der Ophtalmo- oder Cutireaktion vorzuziehen sein. (C. d. r. l'Acad. des sciences 147. 502—4. [14/9.*]) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Pringsheim, *Über das Sauerstoffbedürfnis anaerober Bakterien*. Nach den Unterss. des Vf. ist *Bac. putrificus* gegen O viel unempfindlicher, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 289); die Tatsache, daß der Bazillus sich auch bei vollem Luftzutritt entwickeln kann, spricht dafür, daß die Organismen, wenn sie erst einmal zu anfänglichem Wachstum kommen, doch O verbrauchen und sich dadurch das Leben in einer nichtanaeroben Atmosphäre erleichtern. — *Clostridium americanum* wird nicht durch Mangel an N, sondern an O an der Zuckervergärung verhindert. Das O-Bedürfnis desselben beruht auf den Bedingungen der chemischen Umsetzungen, die das Energiematerial unter dem Einfluß des Organismus erleidet. — Während die Hefe im Wachstum durch den O gefördert wird u. zur Ausnutzung des Energiematerials, zur alkoh. Gärung, die eine reine Spaltungsgärung ist, keines O bedarf, wurden die hier betrachteten Bakterien in der Entw. durch den O gehemmt, die Ausnutzung des Energiematerials aber gelingt ihnen bei Ggw. von O besser, da sie eine teilweise Oxydationsgärung vollziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 673—75. 22/10. Charlottenburg. Chem. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Azotobakter und Radiobakter*. (Unter Mitwirkung von Adolf Ernest, Franz Staruák u. Eugen Vitek.) Beide Organismen wurden in allen gutbearbeiteten und gedüngten Ackerböden angetroffen; jungfräuliche Böden enthielten sie nicht. Azotobakter kam nur in jungfräulichen Verwitterungsböden vor, in denen sich eine üppige Vegetation blauer und grüner Algen vorfand. Es folgt eine Beschreibung der morphologischen und biologischen Eigenschaften des *Bac. radiobacter* BEIJERINCK. Azotobakter assimilierte auf Mannitnährboden in 20 Tagen 125 mg N aus der Luft. Daß Radiobakter N in elementarer Form assimiliert (BEIJERINCK), bestätigten die Verss. nicht, ebensowenig, daß Azotobacter chroococcum in Synergie mit Radiobakter in höherem Grade N aus der Luft zu assimilieren vermochte, als selbst die Reinkultur von Azotobakter. Radiobakter erwies sich zur Fixierung von freiem N in sehr schwachem Grade befähigt; die Rohkulturen beider riefen einen größeren N-Gewinn hervor, als die Reinkulturen. Bei den Verss. mit Reinkulturen von Azotobakter auf Nährmedien mit verschiedenen Kohlenhydraten erwiesen sich die Arabinose und Xylose als vorzügliche C-Nährböden, und es ist anzunehmen, daß die *Furfuroide im Boden* eine der wichtigsten C-Nährquellen für Azotobakter bilden. — Radiobakter ist ein energischer Denitrifikant; sie ist eine eiweißbildende Mikrobenart, die bei Ggw. von geeigneten C-Quellen den Nitrat-N in unl. Eiweiß-N überzuführen und dabei vom Gesamt-N sogar 80% in elementarer Form freizumachen vermag. Wie bei der Anaerobiose des Radiobakters, findet auch bei der Aerobiose eine Eiweißsynthese und Nitratgärung statt. Der Nitrat-N, welcher dabei in elementaren N verwandelt wird, betrug nach 10 Tagen 76,3%. Radiobakter führt unter beiden Bedingungen die N_2O_5 in N_2O_3 und letzteres, das nur als intermediäres Prod. zu betrachten ist, schließlich in N über. Dabei zeigt sich stets Eiweiß- und NH_3 -B. Dagegen ist Salpetersäure als minderwertige N-Quelle für das Azotobakter anzusehen; bei Ggw. von N_2O_5 kann das Bacterium elementaren N nicht assimilieren und deckt seinen Bedarf aus demselben nur aus N_2O_3 . Wenn eine Anreicherung der Nitrate durch Nitrifikationsbakterien in der Ackerkrume stattfindet, so greift das Radiobakter aktiv ein, um diese Nitrate in N überzuführen und sie so dem Azotobakter zugänglich zu machen.

Bei der Assimilation des elementaren N durch Azotobakter findet ein Verbrauch an Kohlenhydraten statt, der durchschnittlich auf 1 g N 165 g Glucose betrug. Im Mittel atmete 1 g Bakterienmasse des Azotobacters in 24 Stdn. 1,2729 g CO₂ aus. Diese Menge ist so groß, daß sie die größte Energie im Atmungsprozeß bei allen bisher beobachteten Bakterienarten vorstellt. Durch die Atmungsenzyme des Azotobacters werden bei der Assimilation des elementaren N aus der Glucose und dem Mannit gebildet A., Ameisen-, Essig-, Butter-, Milchsäure, CO₂ und H (wahrscheinlich auch Acetaldehyd). Der unter den Stoffwechselfrodd. entstandene H hat in statu nascendi sicherlich eine bestimmte Aufgabe bei der Bindung des elementaren N. — In der *Bakterienmasse des Azotobacters* fanden sich 8,9% Lecithinphosphor, 11,8% verdaulicher Eiweißphosphor u. 79,3% Nucleinphosphor. Vf. bestimmte ferner das Verhältnis von N und Phosphor in der Kultur des Azotobact. chroococc. B., welche der in Ä. und A. l. Stoffe (Lecithine) entledigt waren. Das Bacterium enthält überwiegend Nucleoproteide, von deren Nucleinbasen Guanin, Adenin und Hypoxanthin gefunden wurden. — In der Reinasche des Azotobacters ist verhältnismäßig viel P₂O₅ und K₂O vorhanden (auf Trockensubstanz berechnet 4,93% P₂O₅ und 2,41% K₂O). Vf. glaubt, daß diese beiden Mineralstoffe im Hinblick auf die glykolytischen Enzyme wie Koenzyme wirken. Manganzusatz ruft ebenfalls eine intensivere N-Assimilation aus der Luft seitens der Azotobakterkulturen hervor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 484—500. 25/8. 630—62. 17/9. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. K. K. böhm. techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Melassebakterien*. Angaben über einige in einem wss. *Melasseauszug* aufgefundene *Bakterien*. (Apoth.-Ztg. 23. 736. 3/10.) MEISENHEIMER.

Martin Jacoby und **Albert Schütze**, *Über den Wirkungsmechanismus von Arsenpräparaten auf Trypanosomen im tierischen Organismus*. 2. Mitteilung (vgl. S. 968). Die Verss. ergaben vorläufig, daß die mit arseniger S., resp. Atoxyl behandelten, noch nicht arsenfesten Trypanosomenstämme keine Unterschiede in ihrem Verhalten zu den Arsenpräparaten gegenüber normalen Trypanosomen im Reagensglas aufweisen, jedenfalls sind sie nicht im Reagensglas arsenfest. (Biochem. Ztschr. 13. 285—98. 24/9. [28/8.] Berlin. Lab. des Krankenhauses Moabit.)

RONA.

Pharmazeutische Chemie.

Samuel Taylor, *Die Alkohollöslichkeit von Podophyllumharz*. Vf. zeigt an einer Reihe von Verss., daß die Löslichkeit des Podophyllins in 90%ig. A. mit dem Alter der Droge abnimmt, er schlägt daher vor, nicht wie die British Pharm. und der Codex zu verlangen, daß das Harz in 90%ig. A. l. sei, sondern daß nicht mehr als 2% unl. sein dürfen. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 346—47. 19/9.) HEIDUSCHKA.

S. Kalischer, *Sabromin, ein neues Brompräparat*. v. MERING wollte analog dem Jod im Sajodin eine Verb. herstellen, die ihren Bromgehalt möglichst langsam abspaltet und eine kontinuierliche Bromwrkg. erzielt. In dem *dibrombehensauren Calcium*, dem Sabromin, wurde die geeignete Verb. gefunden. Das Salz wird aus der Erucasäure durch Brom erhalten. Das Sabromin ist unl. in W., A., Ä. und Aceton, l. in Bzl., Lg. und CCl₄; vor Licht geschützt, ist es lange haltbar. Es ist so gut wie ungiftig. Die therapeutischen Verss. des Vfs. erstreckten sich auf Epilepsie, Hypochondrie, Herzneurosen etc. Er empfiehlt das Sabromin für die Therapie dieser Krankheiten. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 1727—28. 1/10. Berlin-Schlachtensee.)

PROSKAUER.

F. Zernik, Lain. Nach den Ergebnissen der vom Vf. ausgeführten Unters. ist Lain eine Salbe aus gleichen Teilen Zinkoxyd und Naftalan oder einem dem Naftalan ähnlichen, Natronseife enthaltenden, hochsd. Erdöldestillat. (Apoth.-Ztg. 23. 746. 7/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, Jodival. (Vgl. KNOLL & Co., S. 1460, und folgendes Ref.) Die Darst. des Prod. erfolgt nach den Angaben des DRP. Nr. 197 648 (C. 1908. I. 1811). Soll als Ersatz der anorganischen Jodide Anwendung finden. Löst sich im Darm-saft als Na-Salz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CO}\cdot\text{NNa}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, ohne Jod abzuspalten; diese Abspaltung beginnt erst im Kreislauf und hält einige Tage an. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver von schwachem Baldriangeruch, F. 180—181° unter vor-herigem (175°) Sintern, so gut wie unl. in k. W., swl. in k. Ä., leichter in Bzl. und w. Ä., ll. in A. und k. Natronlauge. Färbt sich am Licht bald braun, bezw. rötlich. Spaltet beim Kochen mit W., verd. H_2SO_4 , HNO_3 oder Natronlauge Jod ab, zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in KJ und die unter den gleichen Bedingungen auch aus *Bromural* (Apoth.-Ztg. 22. 960; C. 1907. II. 2070) entstehende Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ vom F. 216—217°, während eine Abspaltung von HCN hier nicht statt-findet. Diese Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ ist entgegen der früheren Angabe des Vfs. nicht Isopropylhydantoin, sondern, wie SAAM gefunden hat, der isomere *Dimethylacryl-harnstoff*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. (Apoth.-Ztg. 23. 777—78. 21/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Ernert, Jodival (α -Monojodisovalerianylharnstoff). Der Inhalt der vorliegenden Abhandlung deckt sich mit den Publikationen von KNOLL & Co. und ZERNIK. Siehe S. 1460 und vorstehendes Referat. (Pharm. Zentralhalle 49. 873—75. 22/10. Ludwigshafen a. Rh.) DÜSTERBEHN.

O. Schweißinger, Das Beschlagen der Ichthyolkapseln. Der bei Caps. gel. c. ammon. sulfo-ichthyolico sich häufig findende Beschlag besteht aus Ammonium-sulfat, das durch die Gelatinehülle aus Ichthyol diffundiert und an der Oberfläche auskrystallisiert ist. Dieser Beschlag läßt sich leicht durch Schütteln der Kapseln mit etwas k. W. entfernen, auf Glasplatten werden sie dann getrocknet. (Pharm. Zentralhalle 49. 856. 15/10. Dresden, Lab. d. Johannesapotheke.) HEIDUSCHKA.

Analytische Chemie.

O. Wendler, Neuer Milchmeßautomat, DRGM. Der App. (Abbildung vergl. Original), der abgesehen von einem kropfartigen Ansatz zur Aufnahme des Pipetten-inhaltes im wesentlichen den selbsttätigen Kippautomaten des Vfs. (S. 1313) in Ausführung und Handhabung gleicht, soll ein leichtes und schnelles Reinigen der Pipette und ihre Entleerung in die Butyrometer, ohne diese aus dem Stativ nehmen zu müssen, ermöglichen. (Milch-Ztg. 37. 494—95. 17/10. Leipzig. Lab. v. Dr. N. GERBERS Co.) RÜHLE.

C. Reinhardt, Rauchgasanalysen. Der Vf. analysiert Rauchgas mit etwa 10% CO_2 , ebensoviel O und Spuren oder gar keinem CO. Er leitet einen Teil der in ihrer Zus. stets wechselnden und ständig in Bewegung befindlichen Gase mehrere Stdn. fortlaufend in ein Sammelgefäß (Glasglocke) u. entnimmt aus einem oben an-gebrachten Tubus Proben. Überläßt er das Gemisch in der Glasglocke einige Stdn. der Ruhe und nimmt dann wieder eine Probe, so zeigen die Gase einen nicht un-

erheblichen Rückgang, bezw. Mindergehalt an CO_2 . (Chem.-Ztg. 32. 1032. 21/10. Lüneburg.)
BLOCH.

R. Stören, *Über Kontrollanalysen mit Öl vermengter Exportkonzentrate*. Der Vf. schlägt für die Trocknung von Proben der Konzentrate des *Elmoreprozesses* folgendes im Laboratorium von NAUTANEN benutzte Verf. vor: Man bringt 500 g des feuchten Konzentrats in eine Schale aus Al-Blech, stellt diese so hoch über einen Brenner, daß kein Teil derselben ins Glühen gerät, verdampft alles W., zündet, wenn die Temp. höher wird, das Öl an, rührt mit einer Al-Schaufel, bis kein Dampf mehr entweicht (der geringste Geruch nach SO_2 ist leicht wahrnehmbar), wiegt die Schale nach dem Abkühlen, zerkleinert das getrocknete klumpige Konzentrat, sibt durch ein Sieb Nr. 30, wägt 300 g ab und trocknet nochmals. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 696. 15/9.)
BLOCH.

Onorino Galvagno, *Zur Untersuchung der pasteurisierten Milch*. Mittels der ARNOLDSchen Guajacprobe ist man imstande, zu konstatieren, ob eine Milch $\frac{1}{3}$ Std. oder länger auf 70° , oder ob sie auf mehr als 70° erwärmt worden war; die SCHARDINGERSche Probe trat noch bei 15 Minuten langer Erhitzung der Milch auf 70° ein, wenigleich mit erheblicher Verspätung; bei Verlängerung der Erhitzungsdauer auf 20 Minuten erfolgt die Rk. nicht mehr. Die von NEIESER u. WECHSBERG angegebene Probe mit alkoh. Methylenblaulsg. hat vor dem SCHARDINGERSchen Verf. keinerlei Vorzüge. Die Best. der Keimzahl gibt für die Beurteilung des stattgehabten Erhitzens ganz unzuverlässige Zahlen. Die Beurteilung nach den verschiedenen Gärungsformen ist zeitraubend und erfordert besondere Erfahrungen. Die Magnesiumsulfatprobe (modifizierte RUBNERSche Kochsalzprobe) kann ebenfalls Trugschlüsse veranlassen; Milchproben, welche auf verschiedene Temperaturen zwischen $60-100^\circ$ gebracht worden waren, lieferten immer einen sehr reichlichen Nd., mit dem Steigen der Erhitzungstemperatur wurde der Nd. im Milchfiltrat weniger grob u. mehr pulverförmig, er trat auch erst nach entsprechend längerem Kochen ein. — Die STORCHSche Rk. mit p-Phenylendiamin erhielt Vf. auch bei über $68-69^\circ$ erwärmter und sogar bei abgekochter Milch, wobei etwas mehr Zeit (6–8 Minuten) erforderlich war; um also zuverlässige, untereinander vergleichbare Resultate zu erlangen, darf die Beobachtung 10 Minuten nicht überschreiten. — SAULS Ortolrk. (Gemenge von o-Methylaminophenylsulfat u. Quinol) trat auch bei über die Maximalgrenze (für die Probe) erhitzter Milch, allerdings in schwachem Grade, auf; dieser Eintritt läßt sich jedoch von der raschen und intensiven Rotfärbung der rohen Milch gut unterscheiden. — Die Rk. mit Amid, Jodkalium und H_2O_2 liefert nur vergleichbare Resultate, wenn stets die gleichen H_2O_2 -Mengen verwendet werden; sie tritt noch bei Milch auf, die auf mehr als 70° erhitzt wurde, die Zunahme der Temperatur bewirkt eine Verzögerung u. Abschwächung der Rk.

Von den angeführten Proben sind praktisch leicht u. mit genauen Ergebnissen durchführbar: Die ARNOLDSche, SCHARDINGERSche, SAULSche, STORCHSche und Amidprobe. Die MgSO_4 -Probe ist nutzlos, während das NEISSER-WECHSBERGSche Verf., wie die Keimzählung und Gärprobe alle eine lange Beobachtungsdauer erfordern und keinerlei Vorzüge vor den erstgenannten aufweisen. Vf. untersuchte schließlich den Einfluß der längeren Aufbewahrung der pasteurisierten Milch auf den Ausfall der obigen Verff. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 632–47. 17/9. Turin. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

A. G. Stillwell, *Methode zur Bestimmung der unverseifbaren Substanz in Ölen und Fetten*. 2 oder 3 g der Probe kocht man in einer 100 ccm-Flasche mindestens 1 Stde. lang mit überschüssiger alkoh. KOH unter Rückfluß. Dann setzt man die

gleiche Menge W. hinzu und schüttelt in einem 500 ccm-Scheidetrichter mit 75 ccm PAe. Die PAe.-Lsg. wäscht man dreimal mit 15 ccm 50%ig. A. Die abgeschiedene Seifenlsg. wird noch 3—4 mal mit je 75 ccm PAe. ausgeschüttelt. Aus den vereinigten PAe.-Extrakten destilliert man den PAe. ab, bis ca. 10 ccm zurückbleiben, u. vertreibt dann den Rest des PAe. durch Eintauchen der Flasche in W. von 60 bis 70° u. Einblasen von Luft. Zeigt sich etwas W., so setzt man etwas A. hinzu und wiederholt das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz. Der angewendete A. muß mehrere Tage über KOH gestanden haben, und die alkoh. KOH muß farblos oder nahezu farblos sein. An einem Beispiele zeigt Vf., daß mindestens drei Extraktionen mit PAe. erforderlich sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1509—10. Sept. New-York City.)

ALEXANDER.

R. W. Cornelison, Eine Methode zum Nachweis synthetischer Farbe in Butter.

Ca. 10 g des klaren trockenen Fettes werden geschmolzen u. im Scheidetrichter mit 10—20 g 99,5%ig. Eg. geschüttelt. Sind die Materialien zu heiß, so löst sich das Fett, bei ca. 35° scheidet es sich aber schnell und fast vollkommen ab. Man stellt dann die Färbung der sauren Lsg. fest und fügt zu ca. 5 ccm Eg.-Lösung einige Tropfen konz. HNO₃. Bei ungefärbter Butter ist die Eg.-Lsg. farblos und bleibt farblos, bei mit vegetabilischer Farbe gefärbter Butter ist sie gelb gefärbt, u. die Gelbfärbung bleibt bei Zusatz von HNO₃ bestehen, während bei Butter, die mit synthetischen Farben gefärbt ist, die Gelbfärbung der Eg.-Lsg. bei HNO₃-Zusatz rosa wird. Geprüft wurde neben ungefärbter Butter Butter, die gefärbt war mit Sudan I, Buttergelb, Cerasin Orange G (Benzolazoresorcin, Casella), Gelb O.B. (o-Toluidinazo-β-naphthalamin, HELLER u. MERZ), Gelb A.B. (Anilinazo-β-naphthalamin, HELLER u. MERZ), Orlean, Curcuma, Carrot, „Alderney Butter Brownish Color“ (HELLER u. MERZ), RANSON'S Buttergelb („vegetabilisch“) und „Dandelion Brand“ Butterfarbe („vegetabilisch“).

Vf. macht sodann auf die Notwendigkeit aufmerksam, Identität u. Reinheit der Farbstoffe festzustellen, weil unter den gleichen Namen oft verschiedenartige Gemische geliefert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1478—81. Sept. New-York. Lab., Bureau of Chemistry, U.S. Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

C. Fleig, Farbenreaktionen des Sesamöles mit den aromatischen Aldehyden.

Unter den für die Furfurohrk. von VILLAVECCHIA und FABRIS üblichen Versuchsbedingungen rufen auch die aromatischen Aldehyde mit Sesamöl charakteristische Farbenrkk. hervor. Die Aldehyde werden in 2—4%ig. alkoh. Lsg. angewandt. Man bringt in ein Reagenrohr 0,2—0,4 ccm der Aldehydlsg., setzt 10 ccm HCl 21—22° Bé. und ebensoviel des fraglichen Öles hinzu, verschließt das Rohr, schüttelt $\frac{1}{2}$ —1 Minute lang kräftig, läßt die Fl. sich klären und beobachtet die Färbung der sauren Schicht. Diese Färbung wird je nach dem Gehalt des Öles an Sesamöl und je nach der Natur des Aldehyds mehr oder weniger rasch erscheinen und mehr oder weniger intensiv werden. In den Fällen, wo nur geringe Mengen von Sesamöl vorhanden sind, kann man die Rk. dadurch verstärken, daß man die Ölschicht vor dem Schütteln erhitzt oder das Glas ins Wasserbad stellt oder die Ölmenge im Verhältnis zum Säure-Aldehyd-Gemisch erhöht. Mehrere Aldehyde ermöglichen wie das Furfurol den Nachweis von 1% Sesamöl in Gemischen mit Oliven-, Cotton-, Arachisöl etc. mit voller Sicherheit. Verwendet man verd. H₂SO₄ (1 + 1 oder 1 + 2) an Stelle von HCl bei dieser Rk., so erhält man in der Regel weniger beständige Färbungen. Von den vom Vf. untersuchten Aldehyden sind besonders geeignet: p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin und Piperonal, von denen die 3 ersteren eine intensive johannisbeer- oder kirsch-

rote, die 3 letzteren anfangs eine intensive pfirsichrote, später eine johannisbeerrote bis tief violette Färbung geben.

Sehr schöne Rkk. erhält man auch, wenn man an Stelle des Öles ein durch Schütteln des Öles mit absol. A. gewonnenes Extrakt verwendet. Benutzt man außerdem alkoh. HCl an Stelle der wss. S., so kann das Verf. zur colorimetrischen Best. des Sesamöles in seinen Gemischen dienen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 984—91. 20/9.—5/10.)
DÜSTERBEHN.

C. Fleig, *Farbenreaktionen des Sesamöles mit den verschiedenen Zuckerarten. Vergleichende Reaktionen der Gallensäuren.* Vf. hat das Verhalten der verschiedenen Zucker bei der *Baudouinschen* und *Pettenkoferschen Rk.* studiert. In der Kälte wird die *BAUDOUINSche Rk.* (0,05 g Zucker, 5 ccm HCl von 21—22° Bé. und 5 ccm Sesamöl am intensivsten von der Lävulose, dem Invertzucker, der Saccharose und Sorbose gegeben. Hitze verstärkt die Rk., auch geben dann Zucker, welche, wie z. B. Lactose und Maltose, in der Kälte keine Färbung hervorrufen, ebenfalls positive Rkk. Das Öl kann auch hier durch ein alkoh. Extrakt des Öles ersetzt werden. Verwendet man bei der *PETTENKOFERSchen Rk.* HCl anstatt der H_2SO_4 und erhitzt vorsichtig über einer Bunsenflamme, so erhält man mit den verschiedenen Zuckern prächtige violettrote, johannisbeerrote oder amethystblaue Färbungen, ebenso mit Furfurol. Die Rkk. der verschiedenen Zucker und des Furfurols in saurer Lsg. zeigen gegenüber Sesamöl und Gallensäuren lediglich hinsichtlich der Intensität und Nuance der Färbung Unterschiede. Beide Rkk. sind nach Ansicht des Vfs. auf die B. von Furfurol, die von *VILLE* beobachteten Verschiedenheiten in der Färbung und den spektroskopischen Eigenschaften auf die bei der Hydrolyse der Zucker neben Furfurol entstehenden Spaltungsprodd. zurückzuführen. — Bezüglich der Natur der im Sesamöl enthaltenen Verbb., welche mit den Zuckern, dem Furfurol und den aromatischen Aldehyden die erwähnten Rkk. liefern, ist Vf. der Ansicht, daß es sich um zahlreiche, im Öl nur in minimalen Mengen vorhandene Substanzen handelt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 992—99. 20/9.—5/10.)

DÜSTERBEHN.

W. B. Cowie, *Die Prüfung und Wertbestimmung von Jalapenharz.* Vf. teilt folgenden Prüfungsgang des Jalapenharzes, wie er sich in der Praxis bewährt hat, mit: a) Feuchtigkeitsbest. bei 110°, ein gutes Jalapenharz soll nicht mehr als 6% enthalten. b) Aschebest. des wasserfreien Harzes, Höchstgehalt 1%. c) Zur Erzielung einheitlicher Resultate in bezug auf die Löslichkeit in Ä., schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 1 g wasserfreies, gepulvertes Harz werden viermal mit je 10 ccm Ä. (D. 0,720) je 2½ Min. in einem Mörser innig verrieben; es wird dann der Ä. durch Watte gegossen, mit 5 ccm Ä. nachgewaschen, verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. d) Die Best. der SZ. und VZ., 1 g wasserfreies Harz wird in 30 ccm neutralisiertem A. (90%ig.) gel. und die weitere Ausführung der U. S. P. entsprechend vorgenommen. Für weißes Jalapenharz gibt Vf. als höchst zulässige SZ. 8,4, für braunes 20 an. Weißes Harz hat infolge seiner Verunreinigungen eine höhere VZ. als *Jalapin* (der in Ä. unl. Teil von reinem Jalapenharz), braunes infolge des Gehaltes an Scammonin eine niedere VZ. als das weiße Harz. e) Prüfung auf Kolophonium: 0,25 g Harz in 5 ccm Essigsäureanhydrid gel. mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, darf keine purpurne Färbung ergeben. f) Prüfung auf Guajacharz mittels $FeCl_3$. g) Prüfung auf in W. l. Verunreinigungen. Die Prüfung einiger Jalapenharze nach diesem Gang ergab folgende Werte: I. Resina Jalapae alba (2 Proben), II. Jalapin (1 Probe), III. Resina Jalap. fusc. (2 Proben): Feuchtigkeit I. 3,0, 3,1%; III. 5,0, 5,6%. Asche I. 0,02, 0,022%; III. 0,3, 0,3%. Löslichkeit in Ä. I. 0,3, 0,3%; III. 10,0, 10,0%. SZ. I. 2,8, 2,8; II. 2,8; III. 14,0, 11,2. VZ. I. 417, 417; II. 408; III. 333, 333. — Jalapin begann

bei 149° zu schmelzen u. war bei 152° vollständig geschmolzen, weißes Jalapenharz bei 145 u. 150°. Die optische Aktivität des ersteren war $[\alpha]_D = -39,5^\circ$, des letzteren $[\alpha]_D = -37,5^\circ$. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 363—65. 19/9.) HEIDUSCHKA.

W. B. Cowie, *Die Prüfung und Wertbestimmung von Scammoniumharz*. Der vom Vf. in seiner Mitteilung (s. vorsteh. Ref.) über die Prüfung des Jalapenharzes angegebene Prüfungsgang läßt sich gleichfalls auf das Scammoniumharz anwenden. In bezug auf die Löslichkeit in Ä. ist dabei zu bemerken, daß 1 g weißes Scammoniumharz in 15 ccm Ä. vollständig l. sein soll, von braunem, wasserfreiem Harze müssen sich mindestens 95% lösen. Als höchste zulässige SZ. schlägt Vf. für weißes Harz 8,4 und für braunes 34 vor. Die VZ. vergrößert sich mit der Menge der Verunreinigungen im Harze. Die Prüfung einiger Scammoniumharze ergab folgende Zahlen: I. Resina Scamm. alba (2 Proben). II. Reines Scammonin (1 Probe). III. Reines Scammonin fusca: Feuchtigkeit bei 100° I. 2,52, 5,3%; III. 4,5, 5,1%. Asche I. 0,02, 0,02%; III. 0,15, 0,15%. Löslichkeit in Ä. I. und II. vollständig; III. 96,4, 96,4%. SZ. I. 2,8, 2,8; II. 2,8; III. 28,0, 25,25. VZ. I. 241, 241; II. 240; III. 263, 263. Reines Scammonin wurde hergestellt durch Lösen von wasserfreiem Scammoniumharz in Ä. (D. 0.720), Verdampfen des Ä. und Trocknen des Rückstandes bei 110°. Scammonin $[\alpha]_D = -26^\circ$, begann bei 122° zu schmelzen u. war bei 130° vollständig geschmolzen, Res. Scammon. $[\alpha]_D = -25^\circ$, bei 115 und 120°, Res. Scammon. fusca bei 90 u. 100°. Zur Best. des F. fand Vf. die VANDEVYVERsche Methode (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 397; C. 99. I. 241) am geeignetesten, mit Hilfe eines starken Vergrößerungsglases konnte Vf. so vier Stufen beim Schmelzen des Harzes unterscheiden. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 365. 19/9.) HEIDUSCHKA.

W. B. Cowie und **B. M. Brander**, *Prüfung von mexikanischem Scammoniumharz*. Vf. untersuchten eine Probe von mexikanischem Scammoniumharz nach dem von COWIE (s. vorsteh. Ref.) angegebenen Prüfungsgang. Von diesem Harz waren nur ca. 70% in Ä. l., in CS₂ dagegen 4,8%, es entsprach also nicht den Anforderungen, die nach FLÜCKIGER an mexikanisches Harz zu stellen sind. Durch weitere Unterss. kommen Vf. zu der Ansicht, daß das Harz aus Jalapin, Scammonin und einem anderen niedriger schmelzenden Harze besteht. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 366. 19/9.) HEIDUSCHKA.

J. Marcusson und **B. Eickmann**, *Natur- und Kunstasphalt*. Vf. geben ein brauchbares Verf. zum Nachweis von Erdöldestillationsrückständen (Kunstasphalt) in Naturasphalt an. — Nachdem man festgestellt hat, daß in dem zu prüfenden Asphalt Stein- oder Braunkohlenteerpech oder Fettpech nicht zugegen sind, scheidet man die öligen Anteile in einer im Original näher angegebenen Weise ab. Liegt der Gehalt an diesen öligen Anteilen, auf aschefreies Bitumen bezogen, merklich über 30%, und sind diese gleichzeitig bei 20° nicht fließend, dünnsalbig, mit vaselineartigen Teilchen durchsetzt u. von grüner bis schwarzgrüner Farbe, so kann man schon hieraus auf die Ggw. von Erdölpech schließen, da reiner Naturasphalt bei gleicher Behandlung gelbbraune bis braune, bei 20° fließende Prodd. von öligem Beschaffenheit in einer Ausbeute unter 31% liefert. Weiterhin destilliert man die öligen Anteile direkt und bestimmt im Destillat in näher beschriebener Weise das Paraffin, falls es sich nicht schon von selbst abscheidet. Ist der Paraffingehalt, bezogen auf nicht destilliertes Öl, größer als 2%, so ist auf Ggw. von Erdölpech zu schließen, da die öligen Anteile von Naturasphalt rein ölige Destillate liefern, die keine Paraffinausscheidungen zeigen.

Voraussetzung für das Verf., das Erdölpech bis zu 25% herab nachzuweisen

gestattet und auch bei Ggw. künstlich geschwefelter Erdölrückstände anwendbar ist, ist, daß dem zu prüfenden Bitumen nicht künstlich Paraffin, etwa in Form von Paraffinöl, zugesetzt ist. — Die geschwefelten Erdölrückstände lassen sich auch an dem Auftreten eines starken H_2S -Geruches beim Durchleiten von ungespanntem Wasserdampf von Natrasphalt unterscheiden, da letzterer wohl bisweilen auch Bleipapier bräunt, aber keinen deutlichen H_2S -Geruch zeigt. (Chem.-Ztg. 32. 965 bis 967. 3/10. Groß-Lichterfelde W. Kgl. Materialprüfungsamt.) HAHN.

A. Manea, Eine Farbenreaktion der Ölsäure. Schnellmethode zur Unterscheidung von vegetabilischen und tierischen Fasern. Cellulose, wie überhaupt die Pflanzenfaser, Stärke, Nitrocellulose, Kunstseide, Celluloid, Dextrin, Saccharose, Glucose, Lävulose etc. geben mit H_2SO_4 und Ölsäure oder deren Estern bei Zusatz von W. und der dadurch bewirkten Erwärmung eine rote Farbenrk. Stearin-, Palmitin-, Margarinesäure, Buttersäure und Isobuttersäure zeigen dies Verhalten nicht. — *Nachweis von Ölsäure:* Man löst etwas Baumwolle in konz. H_2SO_4 , fügt einige Tropfen des zu untersuchenden Öles zu u. läßt unter Schütteln W. eintropfen; bei Ggw. von Ölsäure tritt intensive Rotfärbung auf, die bei weiterem Wasserzusatz in Violett übergeht. Schüttelt man nicht, so entsteht über der H_2SO_4 -Schicht ein charakteristisch gefärbter Ring. — *Tierische Fasern* geben die Rk. nicht u. können mittels H_2SO_4 u. Ölsäure rasch von *pflanzlichen* unterschieden werden. Etwa vorhandene Appretur muß vorher durch sd. W. entfernt werden; Färbung der Faser stört die Rk. nicht. — Verschiedene Fraktionen von *Rohpetroleum*, vor allem die um 250° sd. Anteile, geben eine ähnliche Farbenrk. wie die Ölsäure; nur muß man hier beim Zusatz von W. vorsichtig sein, da zu hohe Erhitzung die Färbung zerstört. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 17. 256—57. Mai-Aug.) HÖHN.

Technische Chemie.

H. Hof, Über ein bei der Elektrolyse der Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation auftretendes Magnesiumoxychlorid und dessen Bedeutung für die Bromgewinnungsverfahren von Kossuth und Mehns. Nach der empirischen Feststellung von B. RINCK wächst bei der elektrolytischen Bromgewinnung aus KCl-Endlaugen ohne Diaphragma die Bromausbeute mit der Konzentration der angewandten Laugen. Vf. zeigt, daß dies durch die B. eines *Magnesiumoxychlorids*, $MgCl_2 \cdot 5MgO$, bedingt ist. Zur Reindarst. der Verb. elektrolysiert man konz. $MgCl_2$ -Lsg. mit Diaphragma bei ca. 3 Amp. bis zum Auftreten von $Mg(OH)_2$ in der Kathodenlauge. Das Filtrat färbt Phenolphthalein erst nach Zusatz von W. rot und scheidet dann $Mg(OH)_2$ ab. Br wirkt auf die unverd. Lauge nicht ein. — Das aus der Lsg. nach längerem Stehen ausgeschiedene weiße, amorphe Oxychlorid erträgt Erhitzen bis 160° , ohne Cl abzugeben. — Die elektrolytische Bromgewinnung ohne Diaphragma wird dadurch ermöglicht, daß sich das durch Zers. von $MgBr_2$ bildende Hydroxyd sich in der konz. $MgCl_2$ -Lsg. leicht unter B. des obigen Oxychlorids l. und sich so der Einw. des freigewordenen Br entzieht. Je dünner die elektrolysierte Lauge ist, umso weniger ist die B. des basischen Salzes möglich, und umso mehr wird das freigemachte Br mit $Mg(OH)_2$ reagieren und so der Bromgewinnung verloren gehen. (Chem.-Ztg. 32. 993. 10/10. Lab. d. Kaliwerkes Verein Ernstthal u. Wansleben am See.) HÖHN.

Gino Gallo, Mikroskopisches Studium der Luftmörtel. Aus dieser umfangreichen, im Referat nicht kurz wiederzugebenden Arbeit seien nur einige Folgerungen hier angeführt. Vf. bespricht die verschiedenen Anschauungen und Theorien über das Erhärten und Binden von Luftmörtel. Aus den bisherigen, vom Vf. durch eigene

Verss. bestätigten Tatsachen folgt, daß die Absorption von CO_2 innig verknüpft mit der Ggw. einer gewissen Menge von W. im Mörtel ist. Da nun die Absorption von CO_2 seitens des Kalkhydrats eng verbunden mit der Ggw. des W., und da das sich unter den verschiedenen Bedingungen bildende Calciumcarbonat deutlich krystallinisch ist, so ergibt sich, daß zum Eintritt der Rk. erforderlich ist, daß sowohl der Kalk wie die Kohlensäure sich im Zustande der Lsg. befinden. Die Widerstandsfähigkeit eines Mörtels hängt von der Kohäsion der sich während des Bindens bildenden krystallisierten Verb. u. von ihrer Adhärenz aneinander, bezw. an dem Sand, mit dem sie gemischt sind, ab. Der Luftmörtel enthält den Kalk zum Teil in festem Zustande zwischen den Sandkörnchen, zum Teil im Lösungszustande, CO_2 wird von Kalkwasser gebunden unter B. eines dünnen, gleichmäßigen Häutchens von krystallinischem CaCO_3 , das unter gleichbleibenden Bedingungen den weiteren Zutritt von CO_2 aus der Luft verhindert. So erklärt sich auch, daß frische Mörtel in geschlossenen Behältern nur eine beschränkte Menge CO_2 absorbieren. An der Luft dagegen tritt infolge Verdampfung eines Teils des aufgenommenen W. ein Bruch dieser oberflächlichen CaCO_3 -Schicht ein, so daß CO_2 auf weitere tiefere Schichten des Kalkes einwirken kann. Die Ggw. von Mg in einem Mörtel übt einen schädlichen Einfluß auf sein Bindungsvermögen aus, was mit der geringen Löslichkeit des Mg in dem vorhandenen W. und dem sehr langsamen Absorptionsvermögen dieser Lsg. zusammenhängt. Vf. verbreitet sich noch weiter über die Vorgänge der Bindung von Mörtel, die noch durch Mikrophotographien erläutert werden. (Gaz. chim. ital. 38. II. 142—56. 20/8. [15/5.] Rom. Lab. f. angew. Chemie der R. SCUOLA Ingegneri.) ROTH-Cöthen.

Gino Gallo, *Mikroskopisches Studium der Puzzolanmörtel*. Nach einem Überblick über die bisherigen Ansichten und Theorien über die Konstitution und das Bindungsvermögen hydraulischer Substanzen berichtet Vf. über eigene chemische und mikroskopische Unterss. (vgl. vorstehendes Ref.) mit italienischen *Puzzolanen* und faßt seine Ergebnisse dahin zusammen: Das Kalkwasser, das in die Zus. der Puzzolanmörtel eintritt, bringt die Hydratation von hydraulischem Si u. Al derart zuwege, daß sie den ganzen vorher von W. und Luft eingenommenen Raum erfüllen und eine undurchlässige M. bilden, die stark zur Widerstandsfähigkeit der Mörtel beiträgt. Allmählich bildet sich l. Calciumaluminat, das in Ggw. von überschüssigem Kalk u. in übersättigter Lsg. als Al_2O_3 , 3CaO , $10\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiert. Die oberflächlichen Grenzsichten zwischen dieser flockigen Krystallmasse u. den davon freien Stellen sind die Sitze capillarer Kräfte, durch die das Si den Kalk anzieht und bewirkt, daß der Kalk langsam sein Hydratationswasser unter B. von Calciummonohydrat verliert, ohne daß bestimmte Verb. von Ca u. Si anzunehmen wären. Alle diese Vorgänge geschehen im Innern des Mörtels, der feucht gehalten und äußerlich von einer unl. CaCO_3 -Schicht (vgl. vorst. Ref.) geschützt ist. Das Binden der Puzzolane beruht zum Teil auf der B. einer übersättigten Lsg., zum Teil auf einem rein physikalischen Vorgang des Aufblähens. — Vf. bespricht sodann die Methoden zur Prüfung des technischen Wertes von Puzzolanen und kommt zu dem Schluß, daß, wenn man 5%ige NaOH-Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade auf die betreffenden Materialien einwirken läßt und diese Probe durch Vergleichung mit der durch Kalkwasser eintretenden Volumenzunahme und mit der elektrischen Leitfähigkeit kontrolliert, man ein gewisses Urteil über den hydraulischen Wert der Puzzolane gewinnen kann. Bezüglich der Einzelheiten der vom Vf. entwickelten Ansichten über die innere Konstitution der Puzzolane und ihrer B. muß auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 38. II. 156—204. 20/8. [Februar.] Rom. Lab. f. angew. Chemie der R. SCUOLA Ingegneri.) ROTH-Cöthen.

D. Holde, *Über den physikalischen Zustand von Maschinenfetten, öligen Kalkseifenlösungen und schweren Mineralölen*. Vf. berichtet über die Vers., die er angestellt hat, um über die Bedingungen für die Erzeugung und den Zerfall der eigentümlichen *Konsistenz* der Maschinenfette (einer Auflösung von Kalkseife in schweren Mineralölen unter Zusatz von wenig W.), sowie über die Rolle des Wasserzusatzes Aufklärung zu erhalten. — Hiernach ist die Höhe des Tropfpunktes der Maschinenfette und des Beginnes der Tropfenbildung abhängig von der Menge der in dem Fett enthaltenen Seife, bezw. des Öles, von der Menge des Wasserzusatzes, von der Höhe und Dauer der Erhitzung der Fette bei der Auflösung der Seife im Öl, von der Bereitung der Seife (durch Kochen oder Fälln), von der innigen Verührung von W. u. Ölseifenlg. und von der Zähigkeit des angewandten Mineralöles. Im Beginn der Tropfenbildung unterscheiden sich die weicheren u. zäheren Fette weit mehr voneinander, als in der Höhe des Tropfpunktes. Die Höhe des Tropfpunktes läßt eine Vergleichung der Konsistenz der Fette zu. Zur Erzielung einer einigermaßen bleibenden zähen Konsistenz der Kalkseifenlg. u. eines Tropfpunktes von wenigstens 66° ist die Verreibung des Fettes mit kleinen Mengen W. unbedingt nötig. Die öligen, wasserfreien Kalkseifenlgg., sowie alle schweren Mineralöle sind als kolloide Lsgg. anzusehen, wodurch sich die verschiedenen Zustandsänderungen dieser Stoffe und der konsistenten Fette erklären. Die letzteren sind physikalisch als salbenartige Emulsionen überkalteter kolloider Lsgg. von Kalkseife in Mineralölen und bereits ausgeschiedener, kolloidgallertartiger Kalkseife mit wenig W. anzusehen. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2138—44. 9/10. [12/6.]*) Groß-Lichterfelde W. Kgl. Materialprüfungsamt. Erweiterter Vortrag vor d. Vers. d. Ver. Dtsch. Chem. in Jena.)

HAHN.

Hugo Fischer, *Zur Färbungstheorie*. Anlässlich der Arbeit von FREUNDLICH und LOSEV über die Adsorption von Farbstoffen (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284; C. 1907. II. 274) wendet sich Vf. lebhaft gegen die Annahme der *Adsorptionstheorie*, daß es in der Kolloidsubstanz innere Oberflächen gibt. Die Quellung läßt sich nicht durch Strukturen erklären, und da man im trockenen *Kolloid* keine Hohlräume annimmt, kann man auch nicht von inneren Oberflächen sprechen. Eine Reihe von Farbstoffen vermögen nicht in die Stärkekörner einzudringen, also kann man zwischen den Stärkemolekülen keine Poren oder Zwischenräume annehmen. Nach Beobachtungen des Vf. wird ein *Stärkehorn* in etwa 15 Sek. nach der Berührung mit einer Farblsg. durchgefärbt: es läßt sich berechnen, daß nach der Porentheorie in diesem Zeitraum etwa ein 250 maliger Austausch des Imbibitionswassers, von welchem das Korn durchtränkt ist, mit der umgebenden Fl. stattgefunden haben müßte, was aus energetischen Gründen unmöglich ist. Aus solchen u. ähnlichen Verss. schließt der Vf., daß die Voraussetzung der Adsorptionstheorie, daß innere Oberflächen oder Poren vorhanden sind, nicht richtig ist. Er nimmt an, daß damit die Adsorptionstheorie fällt, und glaubt, daß die Vorgänge der Färbung und auch der Quellung vielmehr analog wie die der Lsg. zu erklären seien. Das gequollene Kolloid sei als eine Substanz zu betrachten, die einen Übergang zu dem fl. Aggregatzustand darstelle. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 480—86. 21/7. Berlin.)

BRILL.

Ludwig Paul, *Über neue schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Resorcin*. Der substantive Disazofarbstoff aus *Benzidin* und 2 Mol. *Resorcin* nimmt in alkal. Lsg. noch mehr Tetrazodiphenyl auf unter B. zunächst eines braunen, dann eines schwarzes Farbstoffes, die aber nicht auf ungebeizte Baumwolle ziehen und kaum technisch verwendbar sind. Die Rk. ist allgemeiner Natur. *Dianisidin*, sowie *Meldola-* und *Echtblaubase* liefern ähnliche Resultate. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2036—88. 2/10. [25/5.] Straßburg.)

HÖHN.

Horace C. Porter u. F. K. Ovitz, *Die Natur der flüchtigen Substanz, die sich beim Erhitzen von Kohlen auf verschiedene Temperaturen entwickelt*. Die Unterss. der Vf. zeigen, daß gewisse Kohlensorten beim Lagern Gase entwickeln, deren Zus. dem Naturgas ähnlich ist, u. daß gewisse Kohlensorten beim Lagern schnell O aus der Luft absorbieren, ohne daß CO_2 gebildet wird. Während des Trocknens bei 105° verlieren einige Kohlensorten beträchtliche Mengen CO_2 , die meisten Kohlen nehmen O in beträchtlicher Menge auf. Bei keiner der untersuchten Sorten bildeten sich beim Trocknen beträchtliche Mengen brennbarer Gase. Die Natur der flüchtigen Prodd., die bei verschiedenen Kohlensorten während der ersten Stadien der Erhitzung auf niedrige Temperaturen entstehen, wechselt entsprechend dem Rauchbildungsvermögen. Daß die flüchtige Substanz eine beträchtliche Menge nicht brennbarer Substanz enthält, die mit der Art der Kohle schwankt, wird experimentell nachgewiesen. Die Temperatur der Kohle während der Best. der flüchtigen Substanz nach der offiziellen Methode wurde gemessen und die Zus. der nach der offiziellen Methode entstehenden flüchtigen Substanz ermittelt. Für Illinoiskohlen wird folgende Modifikation der DULONGSchen Formel empfohlen: Heizwert = $8080 (\text{C}-0,1200 \times \text{O}) + 34460 (\text{H}-0,063 \times \text{O}) + 2250 \text{ S.}$ Für Wyomingkohlen: Heizwert = $8080 (\text{C}-0,182 \times \text{O}) + 34460 (\text{H}-0,050 \times \text{O}) + 2250 \text{ S.}$ (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1486—1507. Sept. Pittsburg. Pa. Lab of Technologie Branch. U.S. Geological Survey.)

ALEXANDER.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 203642 vom 24/3. 1906. [26/10. 1908].

Knoll & Co, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern*. Gemäß den Patentschriften 180666 u. 180667 (C. 1907. I. 773) erhält man mit Hilfe geeigneter Kontaksubstanzen Acidyllderivate der Cellulose, Hydrocellulose und Oxycellulose, welche monatelang viskos bleiben und direkt — unter Umgehung des früher stets erforderlichen Umlösungsprozesses — zu Fäden, Films u. Celluloidmassen verarbeitet werden können. Es hat sich gezeigt, daß man solche Lsgg., welche die angegebenen Vorteile zeigen, auch erhalten kann, wenn man halogenierte Fettsäuren als Kontaksubstanzen zur Darst. von Estern aus Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose und organischen Säureanhydriden benutzt. Die mit diesen Prodd. darstellbaren Fäden, Films und Celluloidmassen zeigen bei Anwendung bestimmter Mengen halogenerter Fettsäure besonders hohe Elastizität. Die Elastizität ist so groß, daß sich nach dem Eindunsten der Lsgg. der zurückbleibenden Masse durch Pressen direkt Form geben läßt, was bei anders bereiteten Acidylderivaten der Cellulose u. deren Lsgg. in solchem Maße bisher nicht erreicht werden konnte. Auf ein Teil Cellulose dürfen aber nicht mehr als 2 Teile Halogenfettsäure verwendet werden. Benutzt man gemäß dem Verfahren des Pat. 198482 (Seite 118) $\frac{2}{3}$ u. mehr Teile Halogenfettsäure, so findet infolge der Anhäufung der Halogenfettsäure eine erhebliche Abnahme der Plastizität statt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von Celluloseacetat und von Propionycellulose unter Anwendung von Mono- und Trichloressigsäure; ferner ist die Benutzung von Dichloressigsäure und Trichlorbuttersäure erwähnt.

Kl. 12o. Nr. 203717 vom 15/8. 1907. [30/10. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von carboxylierten Acylaminophenyl- und -tolylarsinsäuren*. Das

Verf. zur Darst. von carboxylierten Acylaminophenyl- und -tolylarsinsäuren besteht darin, daß man die Homologen der p-Acylaminophenylarsinsäuren oxydiert. So gewinnt man aus *Acet-o-toluidinarsinsäure* die *Acetantranilarsinsäure* (Zersetzungstemperatur gegen 230°), aus *Acet-m-toluidinarsinsäure* die *β-Acetamino-1,6-benzarsinsäure* (Zersetzungstemp. etwa 260°), aus *Acet-p-xylylidinarsinsäure* die *Acetaminotoluy-larsinsäure* (*β-Acetamino-1-methyl-4,6-benzarsinsäure*, Zersetzungstemp. etwa 255°) und *Acetaminoterephthalararsinsäure* (bräunt sich gegen 340°). An Stelle der Acetylderivate können andere Acylderivate, wie Benzoyl- und Formyl-derivate, Verwendung finden. Die Acylaminoarylcarbonarsinsäuren sind farblose, gut krystallisierende Verbb., sie sind ll. in h. W. u. A., wl in k. W., unl. in Ä.; sie bilden mit Alkalicarbonaten wasserl. Salze. Durch SS. oder Alkalien kann der Acylrest aus ihnen abgespalten werden, und es entstehen dann *Aminoarylcarbonarsinsäuren*; so gibt *Acetantranilarsinsäure* die *Antranilarsinsäure* (derbe Nadeln aus W., zers. gegen 245°). Die Verbb. sind weniger toxisch als die nicht carboxylierten.

Kl. 12o. Nr. 203847 vom 6/10. 1904. [3/11. 1908].

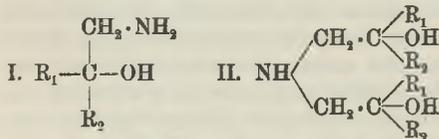
(Zus.-Pat. zu Nr. 183185 vom 3/4. 1904; vgl. C. 1907. I. 1560.)

Karl August Lingner, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von festen, hochschmelzenden Kondensationsprodukten aus Harzsäuren*. Die Abänderung des durch Patent 183185 geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herst. von festen, hochschmelzenden Kondensationsprodd. aus *Harzsäuren* an Stelle der *Harzsäuren* des Copaivabalsams andere *Harzsäuren* mit *Formaldehyd* in saurer Lsg. behandelt. In der Patentschrift ist die Einw. von Formaldehyd auf *Kolophonium* in Ggw. von Salzsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure und von Essigsäure ausführlich erläutert. Die Prodd. sollen medizinisch oder zur Herst. von Lacken verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 203082 vom 22/7. 1905. [10/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199148 vom 7/3. 1905; vgl. S. 121.)

Les établissements Poulenc frères, chemische Fabrik, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen*. Läßt man bei dem Verf. des Hauptpat. an Stelle der primären und sekundären aliphatischen Amine *Ammoniak* auf die dort genannten *Äthylenoxyde* einwirken, so werden *Aminoalkohole* von der Zus. I. und II. ($R_1 =$ Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 desgleichen) erhalten, d. h. es bilden sich zwei Basen, die dadurch entstehen, daß *Ammoniak* gleichzeitig auf ein und zwei Mol *Äthylenoxyd* einwirkt; dabei erhält man jedoch die sekundäre Base in größerer Menge, während nur sehr wenig primäre Base — selbst bei Ggw. eines großen Überschusses an *Ammoniak* — entsteht. Die technisch wertvollen Eigenschaften der hiernach erhältlichen primären



Aminoalkohole ergeben sich aus Pat. 189481 (vgl. C. 1907. II. 2003), wonach dieselben Endprodd., jedoch unter Anwendung eines anderen Verf., erhalten werden. Außer den dort genannten Carbinolen, dem *Aminodimethylisoamylcarbinol* und dem *Iminobisdimethylisoamylcarbinol*, dem *Aminodimethyläthylcarbinol* und dem *Iminobisdimethyläthylcarbinol*, dem *Aminodimethylphenylcarbinol* und dem *Iminobisdimethylphenylcarbinol*, deren Darst. nach dem neuen Verf. u. deren Eigenschaften (vgl. Pat. 189481) beschrieben sind, nennt die Patentschrift beispielsweise noch folgende Verbb., welche nach dem neuen Verf. erhalten werden können: *Aminomethyldiäthylcarbinol* und *Iminobisdäthylmethylcarbinol*, *Aminodimethylpropylcarbinol* und *Iminobisdimethylpropyl-*

carbinol, Aminodimethylisobutylcarbinol u. Iminobisdimethylisobutylcarbinol, Aminodimethylbenzylcarbinol und Iminobisdimethylbenzylcarbinol.

Kl. 22e. Nr. 202707 vom 16/5. 1907. [8/10. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Thioindigos*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß konz. Salpetersäure im Überschuß in eigentümlicher Weise verändernd auf Thioindigo einwirkt. Es entsteht ein Körper von der Zus. $C_{16}H_8S_2O_8$, welcher demnach ein Atom Sauerstoff mehr enthält als der Thioindigo ($C_{16}H_8S_2O_3$). Das so erhaltene Oxydationsprod. des Thioindigos ist unl. in Ä., wl. in sd. A. u. Bzl., reichlich l. in sd. Chlf. und Xylol mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz. Aus letztgenannten Lsgg. erhält man beim Abkühlen scharlachrote Krystalle, F. über 300° . In W. ist der neue Körper unl., ebenso in verd. Mineralsäuren, l. dagegen in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. In der Wärme löst sich der Körper leicht mit orangegelber Farbe sowohl in verd. Ätzalkalilaugen, als auch in wss. Lsgg. der neutralen Alkalisulfite. Letztere Lsgg., mit verd. Mineralsäuren erwärmt, liefern einen roten Nd., welcher sich in derselben Weise auch auf der Textilfaser erzeugen läßt. Die so erhaltenen Färbungen stimmen mit derjenigen des Thioindigorot in Nuance und Echtheit überein.

Kl. 22e. Nr. 202708 vom 19/11. 1907. [8/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202707 vom 16/5. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Thioindigos*. Dieser Abänderung des Verf. des Hauptpat. liegt die Beobachtung zugrunde, daß Chromsäure in gleicher Weise wie Salpetersäure auf Thioindigo einwirkt.

Kl. 22r. Nr. 202420 vom 2/4. 1905. [5/10. 1908].

Wilhelm Ostwald, Großbothen, Kgr. Sachsen und **Eberhard Brauer**, Bochum, *Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigem Lithopon*. Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß Lithopon, welches die Eigenschaft des Grauwerdens in Sonnenlichte hat, dadurch lichtbeständig wird, daß man das auf die übliche Weise hergestellte Rohprod. einerseits mit solchen wasserlöslichen, nicht sauer reagierenden Verb. (Soda, Pottaschen, Alkaliphosphaten, Boraten, Cyaniden, Bicarbonaten, Ferrocyaniden, Sulfiden, Sulphhydriden, Hydroxyden, sowie Gemengen solcher Salze; Ammoniaksalze bewähren sich im allgemeinen nicht, da sie im Laufe der Zeit durch Ammoniakverlust leicht sauer werden) vermählt, die auf Zinksalzlsgg. fällend wirken, oder andererseits mit Lsgg. solcher Verb. behandelt und in letzterem Falle, ohne daß ein Nachwaschen mit reinem W. erfolgt, trocknet. So kann man z. B. das geglühte Lithopon durch Einbringen in eine Lsg. solcher Körper, welche auf Zinksalzlsgg. fällend wirken, abschrecken und es dann direkt trocknen.

Kl. 23a. Nr. 202576 vom 13/2. 1907. [9/10. 1908].

Einar Petersen und **Graf Harald Holstein**, Kopenhagen, *Verfahren zum Reinigen und Geruchlosmachen von Fischölen, insbesondere von Tran*. Dieses Reinigungsverf. für Fischöle, besonders für Tran, besteht darin, daß die rohen Öle in einer einzigen Operation im Vakuum gleichzeitig der Einw. von überhitztem Wasserdampf und einem Gemisch von Knochenkohle und Kreide o. dgl., zweckmäßig unter gleichzeitigem Umrühren, ausgesetzt werden.

Kl. 40a. Nr. 202523 vom 15/3. 1908. [8/10. 1908].

R. J. Meyer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Scandium bzw. Scandium-*

verbindungen aus Mineralien. Die Gewinnung des *Scandiums* geschieht nach diesem Verf. aus Rohstoffen, deren Scandiumgehalt bisher unbekannt war, nämlich aus *Wolframit* u. *Zinnstein*, sowie aus *der bei der hüttenmännischen Ausschmelzung des Zinns abfallenden Schlacke*, welche Stoffe 0,2—0,3% seltene Erden, unter ihnen 90 bis 95% Scandiumoxyd, enthalten. Dem Verf. selbst liegt die Beobachtung zugrunde, daß zur quantitativen Fällung geringer Mengen *seltener Erden* aus stark eisenhaltigen Lsgg. die Bedingungen so gewählt werden, daß durch Zusatz großer Überschüsse von *Oxalsäure* oder *Flußsäure* die gesamte Eisenmenge in Lsg. komplex gebunden wird, wonach die Erden als Oxalate bezw. Fluoride quantitativ ausfallen. Das nach dem Auslaugen der Sodaschmelze des Wolframits bezw. des Zinnsteins oder der Zinnschlacke im Rückstand bleibende Eisen, Mangan, Kalk, Kieselsäure enthaltende Oxydgemenge, das unerwarteter Weise die Gesamtmenge des in dem Materiale vorhandenen Scandiums enthält, wird mit einer solchen Menge Salzsäure behandelt, daß die Lsg. annähernd neutral ist; man erhält so nach der Filtration eine dunkelrote, mit Eisen- und Mangansalzen gesättigte Lsg. Der daraus durch Sättigung mit Oxalsäure erzeugte Nd. enthält dann die Gesamtmenge der seltenen Erden sowie Mangan- u. Calciumoxalat neben geringen Mengen von Eisenoxalat. An Stelle von Oxalsäure kann die Anreicherung auch durch Zusatz wss. Flußsäure geschehen. Auch in diesem Falle tritt die Fällung erst ein, wenn durch einen Überschuß des Fällungsmittels das gesamte Eisen in komplexes Fluorid übergeführt ist, was durch die völlige Entfärbung der Lösung kenntlich wird. Die Oxalat- und Fluoridfällung kann auch in der Weise vereinigt werden, indem man die Oxalate nach dem Auswaschen verglüht, die Oxyde in Salzsäure löst u. dann in der neutralisierten Lsg. die Fällung mit Flußsäure vornimmt. Die Reinigung des auf die eine oder die andere Methode oder durch ihre Kombination erhaltenen Nd. geschieht nach bekannten Verfahren, indem dieser in SS. gelöst wird, worauf der Kalk durch wiederholte Fällung mit NH_3 entfernt wird. Die so erhaltenen Hydroxyde werden mit wenig S. gelöst, worauf das *Rohscandium* durch einen Überschuß von Oxalsäure frei von fremden Bestandteilen (Fe, Mn, Ca) ausgefällt wird.

Kl. 42k. Nr. 202524 vom 13/6. 1907. [8/10. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zum Messen eines Vakuums. Das Verf. beruht darauf, daß ein zwischen zwei Klemmen ausgespannter Leiter durch einen ihn durchfließenden Strom erwärmt wird und entsprechend seiner Durchwärmung durchhängt. Der Leiter wird in dem Raum, dessen Vakuum gemessen werden soll, ausgespannt und an eine Stromquelle konstanter Spannung angeschlossen. Zweckmäßig wird er noch durch ein Gewicht belastet. Die Erwärmung, die der Draht erleidet, ist bekanntlich von der Größe des Vakuums abhängig und damit der Durchhang des Drahtes unmittelbar ein Maß für die Größe des Vakuums. Zur Kenntlichmachung des Vakuums kann die unmittelbare Beobachtung des Durchhanges des Drahtes oder auch irgend eine Zeigervorrichtung dienen, die von dem Durchhang abhängig gemacht wird. Ebenso ist es auch möglich, den durchhängenden Draht mit einer Kontaktvorrichtung in Verbindung zu bringen, derart, daß je nach dem Durchhang Kontakte eines Signalstromkreises geschlossen werden, mittels dessen akustische oder optische Signale gegeben werden können.

Schluß der Redaktion: den 2. November 1908.