

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 6.

10. August.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. D. Kleeman**, *Über den Radius der molekularen Wirkungssphäre einer Molekel.* (Forts. S. 126.) Man kann den Radius der molekularen Wirkungssphäre aus der Oberflächenspannung  $\lambda$ , der inneren Verdampfungswärme  $L$ , der Dichte  $\rho$  und der Temperaturabhängigkeit dieser Größen berechnen. Die Ausrechnung für verschiedene Fl. zeigt, daß die Dimensionen dieser Wirkungssphäre für die verschiedenen Stoffe von der gleichen Größenordnung sind, nämlich etwa  $4 \cdot 10^{-8}$  cm für den Durchmesser. Ferner ergibt sich der Ausdruck  $\frac{\lambda}{\rho \cdot L}$  als konstant für verschiedene Fl. bei korrespondierenden Temp. (Philos. Magazine [6] 19. 840—46. Juni. [10/3.] Cambridge.) SACKUR.

**Alfred W. Porter**, *Über die Inversionspunkte von Flüssigkeiten, die durch poröse Pfropfen streichen, und ihre Bedeutung zur Prüfung von Zustandsgleichungen. Teil II. Eine Prüfung der experimentellen Ergebnisse.* (Forts. von Philos. Magazine [6] 11. 554; C. 1906. I. 1518.) Durch eine einfache graphische Methode kann man aus den Resultaten von AMAGAT für Stickstoff u. Kohlendioxyd die Lage des Inversionspunktes bei verschiedenen Drucken berechnen. Die so gewonnenen Temp. stehen in ungefährender Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung von DIETERICI. (Philos. Magazine [6] 19. 888—97. Juni.) SACKUR.

**P. von Weimarn**, *Über die Existenz des kritischen Punktes „fest-flüssig“ vom Standpunkte der Lehre von den dispersen Systemen.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 307—11. — C. 1910. I. 1404.) GROSCHUFF.

**Fr. Doerinckel**, *Calorimetrische Beobachtungen bei der gegenseitigen Ausfällung von Eisenoxyd- und Silberhydrosol.* Zum Studium der Wärmetönung bei der gegenseitigen Ausfällung von Kolloiden wurden als entgegengesetzt geladene Hydrosole 5%ig. Eisenoxyd und ein Silberhydrosol mit 9 g Ag und 1 g Schutzkolloid in 100 ccm (Argoferment von HEYDEN, Radebeul) verwendet. Mischungs calorimeter und Meßmethode waren dieselben wie früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 20; C. 1910. I. 1862). — Mit steigender Menge von Argoferment nimmt die Koagulationswärme zu bis zu einem Gehalt von ca. 60%; zwischen 60—70% Argoferment liegt ein ausgeprägtes Maximum, von 70—100% Argoferment nimmt die Koagulationswärme ziemlich rasch ab. Die gebildete Menge der Adsorptionsverb. ist nicht proportional der beobachteten Wärmetönung, da das Fällungsoptimum (70—80% Argoferment) nicht mit dem Maximum der Koagulationswärme zusammenfällt. Anscheinend wird die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden von mindestens 2 sich gegenseitig überdeckenden thermischen Erscheinungen begleitet. — Gegenseitige Ausfällung der Hydrosole erfolgt bei allen Konzentrationsverhältnissen; ein großer Überschuß der einen Komponente verringert die Ausfällungsgeschwindigkeit stark.

Ammoniumnitrat koaguliert Argoferment vollständig erst in mindestens 40%ig. XIV. 2.

Lsg.; die Koagulation ist reversibel und von einer schwachen, positiven Wärmetönung begleitet, die mit wachsender Elektrolytkonzentration deutlich ansteigt. Durch Aluminiumsulfatlsg. erfolgt bereits in einer Konzentration von 1,7% vollständige irreversible Fällung mit negativer Wärmetönung. Negative Koagulationswärmen werden auch bei der Ausflockung von Kollargollsgg. mittels  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  beobachtet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 161—66. 7/6. [2/4.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.) HÖHN.

**Louis Meunier**, *Derzeitiger Stand unserer Kenntnisse über die Emulsionen*. Zusammenfassende Darst., in welcher besonders die Dimensionen der Teilchen in stabilen Emulsionen besprochen und Emulsionen und Kolloide miteinander verglichen werden. (Collegium **1910**. 222—28. 18/6. [28/5.] Paris.) GROSCHUFF.

**Hugo Morawitz**, *Über Adsorption und Kolloidfällung*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 456; C. **1909**. I. 469; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 259; C. **1910**. I. 2122; ferner FREUNDLICH, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 321; C. **1907**. II. 201; Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 385; **61**. 249; C. **1907**. I. 441; **1908**. I. 193.) Vf. untersuchte die *Adsorption von Schwermetallsalzen* (Ag-, Pb-, Zn-, Cu-, Hg-Salze; außerdem von Bernsteinsäure) durch *Blutkohle* und die *Fällung von Kolloiden* (Goldsol) durch *Schwermetallsalze* (Zn-, Cu-, Pb-, Pd-, Hg-Salze; ferner von K-, Ba-, Al-Salzen). Die bekannte Adsorptionsgleichung  $x/m = kc^n$  gibt die Verhältnisse bei relativ kleinen Mengen Adsorbens nicht wieder, da die  $x/m$ -Werte dann kleiner sind. Ein bestimmtes Volumen jeder Lsg. bedarf einer Mindestmenge Adsorbens, damit eine solche Adsorption stattfindet, daß sie durch die Adsorptionsgleichung dargestellt werden kann. Die Größe der Adsorption hängt vom Kation, vom Anion und vom Dissoziationsgrad ab. Eine Spaltung der Salze in S. und Hydroxyd findet im allgemeinen nicht in meßbarer Menge statt. Anorganische Salze werden im allgemeinen um so stärker adsorbiert, je edler das Kation ist. Einige Schwermetallsalze werden stärker als Leichtmetallsalze adsorbiert; *Sublimat* ganz ausnehmend stark (30 mal stärker als  $\text{ZnCl}_2$ ). Diese Eigenschaft des  $\text{HgCl}_2$  führt den Vf. zu einer Adsorptionshypothese der *Wirkung von Protoplasma-giften*; in der Tat lassen sich die Desinfektionsverss. von KRÖNIG und PAUL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **25**. 1; C. **97**. II. 369) nach einer Adsorptionsgleichung berechnen.

Das Verf. von ZSIGMONDY (Ztschr. f. anal. Ch. **40**. 697; C. **1902**. I. 139) zur Herst. *kolloider Goldlsgg.* gibt nur dann hochrote Lsgg., wenn man erst erwärmt, nachdem das Gemisch mindestens 10 Minuten bei Zimmertemp. gestanden hat; anderenfalls entstehen mehr oder weniger trübe und violette Lsgg. Die Blaufärbung dieses Soles durch Elektrolyte ist eine Fällungserscheinung mit den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Fällung anderer Sole. Einige Schwermetallsalze fällen das schwach alkal. Sol bei weitem stärker als das angesäuerte ( $\text{HgCl}_2$  mehr als 1000 mal so stark). Zwischen Adsorption und Kolloidfällung bestehen insofern Beziehungen, als die stark adsorbierbaren Salze auch stark kolloidfällend wirken. (Kolloidchem. Beihefte **1**. 301—30. 20/5.) GROSCHUFF.

**G. Leithäuser**, *Elektrizitätslehre*. I. Bericht über Fortschritte in der Zeit von Oktober 1909 bis April 1910 (Elektrizität in Gasen, Photoeffekt, Kanalstrahlen, Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Sekundärstrahlen, Wärmewrkg. des Stromes, Thermoelektrizität). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **2**. 273—80. 15/6.) BLOCH.

**Gilbert N. Lewis** und **Carl L. von Ende**, *Das Potential der Thalliumelektrode*. Entgegen früher veröffentlichten Anschauungen zeigt das Thalloion kein anomales

elektromotorisches Verhalten, u. nichts weist auf die Existenz eines Subthalloions hin. Vorläufige Messungen sind durch die Oxydation der Elektrode und dadurch sich ergebendes Anwachsen der Thalloionenkonzentration fehlerhaft geworden. Wird solche Oxydation vermieden, so gilt die NERNSTsche Formel genauer als bei irgend einer anderen Elektrode. Wird die Konzentration  $\frac{1}{10}$ -normal, so führt die Gültigkeit der NERNSTschen Formel u. das Gesetz der Löslichkeitsprodd. (Ionenkonzentration, gemessen durch Leitfähigkeit) zu meßbaren Irrtümern. Dabei kann die Richtung der Irrtümer vorausgesagt werden. Untersucht wurden Lsgg. von *Thallosnitrat*,  $\text{TlNO}_3$ , und *-chlorid*,  $\text{TlCl}$ . Das *Potential* von reinem *Thallium*, gemessen in gesättigten Lsgg. von  $\text{TlCl}$  in W., in  $\frac{1}{10}$ - u.  $\frac{1}{1}$ -n.  $\text{KCl}$ , gegenüber dem hypothetischen norm. Thalloion ist bei  $25^\circ$  0,6170 Volt, wenn die norm. Kalomelelektrode gleich Null gesetzt wird. Der Wert ist bis zur 3. Dezimalen genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 732—41. Juni. [25/3.] Boston, Mass. Research Lab. of Physic. Chem. Mass. Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

**Miles S. Sherrill**, *Die Ionisation von Salzen in Mischungen mit nicht gemeinsamem Ion*. Es sollte ermittelt werden, welche Veränderungen die empirischen Grundsätze erfahren müssen, welche die Ionisation von Salzen in Mischungen mit einem gemeinsamen Ion ausdrücken, wenn sie auf Mischungen mit nicht gemeinsamem Ion angewandt werden, d. h. es sollte das allgemeine Gesetz für die Ionisationsbeziehungen der Salze gefunden werden. Aus der Gleichung

$$\frac{(\gamma C)^n}{(1 - \gamma) C} = K, \text{ in der } \gamma \text{ die Ionisation, } C \text{ die Konzentration, } K \text{ die Ionisations-}$$

konstante des Salzes und  $n$  die Anzahl der bei der Ionisation eines Moleküls Salz erzeugten Ionen bedeutet, läßt sich für ein Salz von dem allgemeinen Typus  $A_x B_y$  in einer Lösung mit der Gesamtäquivalentenionenkonzentration ( $\sum v_i$ ) entwickeln:

$$\frac{(A)(B)}{(A_x B_y)} = K(\sum v_i)^{2-n}. \text{ Geprüft wird dies Gesetz mittels Lsgg. von NaCl und}$$

$\text{K}_2\text{SO}_4$ , welche gemischt sich umsetzen unter B. von  $\text{KCl}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . In der Tat zeigt sich, daß, wenn man die Konzentrationen der Einzelionen der Salze nach der mitgeteilten Gleichung berechnet, die Summe der Ionenkonzentrationen in 0,2-n. Lsg. mit ca.  $\frac{1}{2}\%$ , in 0,1-n. Lsg. mit ca.  $\frac{1}{4}\%$  Genauigkeit erhalten wird. (Journ. Amer. Chem. Soc. 32. 741—48. Juni. [10/4.] Boston, Mass. Research Lab. of Physic. Chem. Mass. Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

**Sidney Marsh**, *Über die Potentialverteilung an der Anode eines mit Wehneltkathode versehenen Geißlerschen Rohres*. BESTELMEYER u. MARSH haben beobachtet, daß im hohen Vakuum an der Anode unter gewissen Versuchsbedingungen ein Dunkelraum auftritt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 9. 758.) Die vorliegende Unters. sucht diese Erscheinung weiter aufzuklären, und zwar durch systematische Verss. über den Einfluß des Gasinhaltes, des Elektrodenmetalles und der Röhrendimensionen auf den Spannungsabfall im Anodenraum. Die Ergebnisse entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Stets tritt der Dunkelraum bei dem gleichen Gasdruck auf. Der Dunkelraum scheint von derselben Größenordnung zu sein, wie die freie Weglänge eines positiven Ions. An der Grenze des Dunkelraums treffen die Ionen auf Gasmolekeln und rufen die Leuchterscheinung hervor. (Ann. d. Physik [4] 32. 520—48. 2/6. [18/1.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

**Gertrud Lange**, *Beiträge zur Kenntnis der Lichtbogenhysteresis*. TH. SIMON hat gefunden, daß die Charakteristik eines Wechselstromlichtbogens bei wachsendem Strom einen anderen Verlauf nimmt als bei fallendem Strom, und hat diese Erscheinung als Lichtbogenhysteresis bezeichnet (Physikal. Ztschr. 6. 311). Die

Verfasserin hat sehr eingehende Verss. über den Einfluß der Elektrodenform und der den Bogen bildenden Gase Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff ausgeführt und eine Abhängigkeit der Lichtbogenhysterisis von diesen Faktoren beobachtet. Die Ergebnisse entziehen sich einer kurzen Wiedergabe und bieten im wesentlichen physikalisches Interesse. Die SIMONSche Lichtbogenstrome konnte im allgemeinen gut bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] **32**. 589—647. 2/6. [3/3.] Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizitätslehre.) SACKUR.

**Maurice de Broglie**, *Elektrisierung der Luft durch die Kohlenoxydflamme; Vergleich der Beweglichkeiten der anwesenden Ionen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 563; C. **1907**. I. 1169 u. S. 60.) Der Vf. hat durch genaue Messungen die Beweglichkeit der elektrisierten Zentren, die von der *Kohlenoxydflamme* erzeugt werden, verglichen mit derjenigen der Ionen, welche die radioaktiven Strahlen hervorrufen. Unter möglichst gleichen Bedingungen (die Temp. der Flammengase betrug bei der Messung nicht mehr als 25°) wurde das Verhältnis der Beweglichkeiten der von Ra produzierten Ionen u. der Ionen der CO-Flamme für positive Ionen zu 1,21, für negative zu 1,70 gefunden. Die Beweglichkeiten liegen nahe beieinander u. machen es wahrscheinlich, daß die Ionen in beiden Fällen identisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1425—26. [30/5.\*]) BUGGE.

**A. Perot**, *Über den Quecksilberbogen im Vakuum*. Die Entladung zwischen *Quecksilberelektroden* im evakuierten Glasgefäß vollzieht sich, wenn vorher ein vollkommenes Vakuum hergestellt wird, bei sehr niederen Drucken des Hg derart, daß die ganze Röhre im Innern eine weiße Lumineszenz zeigt. Wird der Druck größer (durch Erhitzen des App. oder durch Zutritt von Luft), so konz. sich die Lumineszenz um die horizontale Verbindungsstrecke der beiden Elektroden. Bei einem Druck zwischen 0,01 und 0,03 mm erscheint eine rosarote Lichtsäule, die im Spektroskop die Linien des gewöhnlichen Hg-Bogens erkennen läßt, wobei aber die Linien sekundärer Bedeutung im Rot u. Ultraviolett, die bei sehr niederem Druck äußerst schwach oder ganz abwesend sind, verhältnismäßig deutlich hervortreten. Wenn der Druck größer als 0,03—0,04 mm wird, so erscheint das weiße Licht wieder in Form eines Bündels, dessen Durchmesser mit zunehmendem Druck kleiner wird. Ein magnetisches Feld übt auf die Lumineszenz denselben Einfluß aus wie auf die positive Lichtsäule in einer Vakuumröhre. Der Transport des Hg von der Anode zur Kathode, der bei dem gewöhnlichen Hg-Bogen z. T. auf die Temp.-Differenz der beiden Elektroden zurückzuführen ist, findet auch im Vakuum statt, obwohl zwischen Anode und Kathode das Gefäß kondensierend wirkt.

Wenn man bei der Entladung bei sehr niederem Druck in die Röhre Wasserdampf einführt, wird diese vollständig dunkel, indem die Spektrallinien des Hg verschwinden. Zugleich wächst die Potentialdifferenz. Im Gegensatz zu den bisher beobachteten dunklen Entladungen in verdünnten Gasen, bei denen die Stromstärke nur einige Milliampère beträgt, hat man es hier mit einem Strom von einigen Ampère zu tun. Das spektroskopische Studium der Lichtzentren nach DOPPLER-FIZEAU ergab eine Bewegung in der Richtung des Stroms, von der Anode zur Kathode. Es handelt sich um sehr geringe Geschwindigkeiten, verglichen mit denen, die man sonst in Vakuumröhren beobachtet. Mit zunehmendem Druck nimmt die Geschwindigkeit ab.

Man kann die materielle Bewegung von der Anode zur Kathode noch dadurch nachweisen, daß man den Strom ein Platinblättchen, das an einem Faden aufgehängt ist, aus seiner Lage verdrängen läßt. Der Winkel mit der Vertikalen, um den das Pt-Blättchen nach der Kathode hin fortgerissen wird, kann bis zu 30° betragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1515—17. [6/6.\*]) BUGGE.

**P. Pascal**, *Über die Genauigkeit der Methoden zum Messen der magnetischen Empfindlichkeiten*. Vf. erwidert auf die Ausführungen von CHÉNEVEAU (S. 275), daß die von ihm vorgeschlagenen Methoden (S. 3) in seinen Händen eine mindestens doppelt so große Genauigkeit gezeigt haben als jene, bei welchen eine Drehwaage benutzt wird, und daß er bei Benutzung der letzteren Methoden genau die von CHÉNEVEAU angegebene Genauigkeit gefunden habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1514—15. [6/6.\*].) DÜSTERBEHN.

**Louis Malcolès**, *Über die Erscheinung der Durchdringung bei Dielektrics*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 264; C. 1907. II. 786.) Der Vf. untersuchte die Restladungen einer isolierenden festen oder fl. Schicht (Guttapercha, Kautschuk, Vaselinöl), indem er einmal die geladene Metallscheibe eine der Oberflächen des Dielektrikums berühren ließ, ein anderes Mal, indem er zwischen Metall und Isolator ein vollkommenes Dielektrikum (festes Paraffin aus Ozokerit) zwischen legte. In beiden Fällen wurden (innerhalb eines Spannungsbereichs von 800 Volt) identische Restladungen erhalten. Hieraus folgt, daß kein Eindringen der Elektrizität des anliegenden Leiters in das *Dielektrikum* stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1319—21. [23/5.\*].) BUGGE.

**E. Valenta**, *Photochemie und Photographie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. 34. 713—14. 7/7. 722—23. 9/7.) BLOCH.

**J. C. Chapman und S. H. Piper**, *Über sekundäre homogene X-Strahlung*. Es ist durch frühere Unterss. festgestellt worden, daß Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf verschiedene Metalle eine für jedes Metall charakteristische Sekundärstrahlung hervorrufen. Dann müßten beim Auftreffen der X-Strahlen auf eine Legierung von Kupfer und Silber die vom Kupfer ausgehenden Elektronen auch die Silberatome erregen und die Legierung müßte sowohl die Kupfer-, wie die Silberstrahlen zeigen. Der Vers. mit Röntgenstrahlen, die ein solches Durchdringungsvermögen besitzen, daß sie nur Kupferstrahlen erregen, zeigte, daß diese Vermutung nicht bestätigt wurde. Daraus kann man schließen, daß die sekundäre Strahlung nicht auf den Stoß von Atomen zurückgeführt werden kann. Ein weiterer Vers., auf den im Referat nicht näher eingegangen werden kann, zeigt, daß die innerhalb des Atoms durch Elektronenstoß hervorgerufene Bewegung bei Kupfer und Zink schon nach sehr kurzer Zeit wieder gedämpft wird. (Philos. Magazine [6] 19. 897—903. Juni. [April.] WHEATSTONE Lab., Kings College.) SACKUR.

**D. Gernez**, *Über ein Verfahren zur Wiederherstellung der phosphoreszierenden Eigenschaften der Erdalkalisulfide*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 166—73. Juni. — C. 1910. I. 1772.) BLOCH.

**L. Tieri**, *Zufällige Doppelbrechung des dialysierten Eisens und seine Anwendung auf die Untersuchung des Ausfließens einer Flüssigkeit im Schoß der Flüssigkeit selbst*. Manche alte „Eisensgg.“ besitzen eine enorme Doppelbrechung, die bei den geringsten Erschütterungen zutage tritt. Der Vf. läßt eine solche Lsg. aus einer Pipette in einen mit derselben Lsg. gefüllten planparallelen Trog ausfließen u. photographiert das durch die Strömungen eintretende Aufhellen des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nikols. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 470 bis 473. 17/4.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Georges Meslin**, *Über die Struktur der Spektrallinien*. Spektroskope mit großer Dispersion (nach MICHELSON, LUMMER u. GEHRCKE etc.) zerlegen eine einfache

Spektrallinie in eine Anzahl heller, durch dunkle Zwischenräume getrennter Linien  $A, B, C \dots$ , von denen jede einem Lichtmaximum bestimmter Interferenzordnung entspricht. Beobachtet man z. B. in dem Intervall  $BC$  eine helle Nebenlinie, deren Lage  $BC$  im Verhältnis von  $m$  zu  $n$  teilt, so kann man daraus schließen, daß der in Frage kommende Trabant in bezug auf die ursprüngliche Linie eine Änderung der Wellenlänge  $= +\frac{m}{m+n} \varepsilon$  oder  $-\frac{n}{m+n} \varepsilon$  aufweist ( $\varepsilon$  läßt sich aus den Konstanten des App. berechnen). Der Vf. gibt eine Methode an, die es gestattet, eine eindeutige Wahl zwischen beiden möglichen Werten zu treffen. Man wiederholt die Messung mit einer ähnlichen Versuchsanordnung, aber mit verschiedener Konstante, so daß man, wenn das zugrunde liegende Intervall berechnet wird und einen Wert  $\varepsilon$  hat, nunmehr zwischen  $+\frac{m'}{m'+n'} \varepsilon'$  und  $-\frac{n'}{m'+n'} \varepsilon'$  zu wählen hat ( $m' : n'$  ist hierin das Verhältnis, in dem die Strahlung des Trabanten nunmehr das Intervall teilt). Nur einer dieser beiden Werte fällt mit einem der oben angeführten zusammen, und dieser letztere ist zu nehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1315—16. [23/5.\*])

BUGGE.

**O. M. Corbino**, *Über die Entstehung einiger starker Anomalien, die kürzlich bei der Untersuchung des Zeemaneffektes beobachtet worden sind.* Letzthin hat TENANI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 677. 19. I. 198; C. 1909. II. 892. 1910. I. 1949) beobachtet, daß die äußeren Komponenten des Triplets bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien fast s. sind, die Komponenten des Dupletts in der Richtung der Kraftlinien aber unsym. Es fragt sich, ob da nicht eine äußere Störung vorliegt, etwa eine Ungleichförmigkeit des Feldes oder der Lichtintensität. Der Vf. studiert darum die Verteilung der Isodynamen zwischen den Polen eines Elektromagnets nach folgender hübschen Methode. Alte *Bravais'sche Eisenlösungen* haben eine stark negative magnetische Doppelbrechung. Ein kleines Gefäß mit solcher Lsg. wird zwischen den Polen des Elektromagnets angeordnet und ein kreisförmiges Fleckchen mit einem Büschel Sonnenlicht stark beleuchtet. Das Glas steht zwischen gekreuzten Nikols; der beleuchtete Fleck wird auf den Spalt eines Spektroskops projiziert und untersucht; es zeigen sich Streifen, deren Krümmung ein Maß für die Inhomogenität des Feldes ist. Beleuchtet man mit streng monochromatischem Licht und beobachtet mit einem Fernrohr (oder photographiert), so zeigen die Streifen die Linien von konstanter Feldstärke. Bei der Versuchsanordnung von TENANI konstatiert der Vf., daß sich die Feldstärke in der Richtung der Kraftlinien auf 2 mm Verschiebung um 27% verändern kann. Normal zum Felde sind die Verschiedenheiten weit kleiner. Die TENANISCHEN Anomalien sind nur reell, wenn sie auch in einem streng homogenen Feld auftreten. (Physikal. Ztschr. 11. 521—26. 15/6. [15/3.]; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 466—70. 17/4.\*; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 577—91. 15/6. [April] Rom. Phys. Inst. d. Univ.)

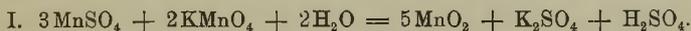
W. A. ROTHE-Greifswald.

**Mario Tenani**, *Über die Entstehung einiger starker Anomalien, die kürzlich bei der Untersuchung des Zeemaneffektes beobachtet worden sind, und eine neue Methode, ein Magnetfeld zu untersuchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Versuchsanordnung des Vfs. entsprach nicht ganz der von CORBINO angenommenen u. benutzten, was im einzelnen ausgeführt wird. Die Lichtquellen waren kleiner, die Felder homogener. CORBINOS Meßmethode wird diskutiert, die Verhältnisse liegen erheblich komplizierter, als CORBINO annimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 544—48. 1/5.\*)

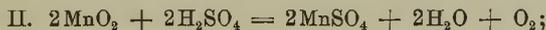
W. A. ROTHE-Greifswald.

**O. M. Corbino**, *Über die Anomalien des Zeemanphänomens*. Replik auf die vorstehend referierte Arbeit. Der Vf. hält seine Einwürfe und seine Kritik aufrecht. Die Einzelheiten der Diskussion haben keinerlei chemisches Interesse. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 687—90. 22/5.\*). W. A. ROTH-Greifswald.

**Annkul Chandra Sarkar und Jatindra Mohan Dutta**, *Erklärung der scheinbar unbegrenzten Reduktionswirkung organischer Stoffe auf Kaliumpermanganat*. Bei Verss. über die Oxydation von Benzolazophenol durch  $\text{KMnO}_4$  in sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden nach Übergang der Azoverb. in farblose l. Prodd. weitere, unbegrenzte Mengen von  $\text{KMnO}_4$  unter Fällung von  $\text{MnO}_2$  verbraucht. Auch bei Oxalsäure wird über  $100^\circ$   $\text{MnO}_2$  gefällt und eine unbegrenzte Permanganatmenge unter Sauerstoffentw. reduziert; dagegen erfolgt die Reduktion des Permanganats bei Zusatz zu reiner, verd., sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr langsam. — Saure Manganosulfatlsg. zeigt keine Grenze für den Permanganatverbrauch; doch wirkt nicht Manganosulfat als Katalysator für die Zers. des  $\text{KMnO}_4$ , da es nach Zusatz einer bestimmten Menge  $\text{KMnO}_4$  völlig aus der Lsg. verschwindet. Selbst in saurer Lsg. reagieren  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  fast in derselben Weise wie in neutraler oder schwach saurer Lsg. nach der Gleichung:



Die fortgesetzte Reduktion des  $\text{KMnO}_4$  ist zu erklären durch katalytische Wrkg. des ausgefällten Mangandioxyds. Frisch gefälltes und ausgewaschenes  $\text{MnO}_2$  vermag angesäuerte Permanganatlsg. zu reduzieren. Vermutlich wird es dabei bis zu einem gewissen Grade unter B. von  $\text{MnSO}_4$  und O angegriffen:



dann reagiert das gebildete  $\text{MnSO}_4$  nach Gleichung I., das  $\text{MnO}_2$  wird wieder zum Teil gel. etc.

Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß die Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  viel leichter stattfindet in einem Gemisch von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MnO}_2$ , welches einige Zeit gestanden hat, als in einem frischen Gemisch. Bedingungen, die die B. von  $\text{MnSO}_4$  in der Lsg. begünstigen, wie Erhöhung der Temp. oder Säurekonzentration, beschleunigen auch die Reduktion des  $\text{KMnO}_4$ . — Oxydierbare Substanzen lassen sich also durch direkte Titration mit  $\text{KMnO}_4$  in sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht bestimmen. In neutraler oder sehr schwach saurer Lsg. verläuft die Rk. zwischen  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  nach Gleichung I., aber nur unterhalb  $85^\circ$ ; bei  $100^\circ$  wird eine größere Permanganatmenge reduziert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 225—33. 7/6. [11/4.] Dana, Eastern Bengal, Indien. Chem. Lab. des Dana College.) HÖHN.

## Anorganische Chemie.

**J. D'Ans und W. Friederich**, *Synthese der Carosen Säure und der Überschwefelsäure*. Die Vff. versuchten, durch einfache Umsetzungen mit reinem Wasserstoffperoxyd zu eindeutiger synthetischer Darst. von Wasserstoffperoxydderivaten zu gelangen. Die Darst. von  $100\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  führen sie nach AHRLE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 139; C. 1909. I. 1381) durch, ziehen es aber vor,  $30\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuerst bis zu einem  $88\text{--}90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu destillieren. Sie erhielten sowohl aus  $\text{P}_2\text{O}_5$ , als auch aus Metaphosphorsäure Perphosphorsäuren; ihre Resultate darüber stimmen mit denen von SCHMIDLIN und MASSINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1162; C. 1910. I. 1919) überein. Die Addition von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Säureanhydride führt allgemein nur bei Anhydriden zweibasischer SS. ohne weiteres zu reinen Monoper-

säuren; bei ein- (oder drei-) basischen SS. entstehen bei quantitativ verlaufender Rk. stets Gemische von SS. und Persäuren. — *Säurechloride*, welche mit W. energisch reagieren, reagieren auch mit reinem  $H_2O_2$  leicht unter B. der entsprechenden Persäuren, ohne daß nennenswerte Mengen der dabei auftretenden HCl oxydiert würden. So gibt *Chlorsulfosäure*,  $HOSO_2 \cdot Cl$ , gut gekühlt, mit 100%ig.  $H_2O_2$  nach dem Absaugen der HCl an der Pumpe Krystalle von CAROSHER *Sulfomonopersäure*, die bei etwa  $45^\circ$  unter schwacher Zers. schm.; sie ist in festem Zustande einige Tage haltbar unter Verlust von aktivem O; je feuchter sie wird, desto rascher zers. sie sich; dabei tritt Ozon auf. Diese Bildungsweise bestätigt die von BAEYER und VILLIGER begründete Konstitutionsformel. Die S. reagiert mit einem weiteren Molekül Chlorsulfosäure unter B. von HCl und *Perschwefelsäure*,  $H_2S_2O_8$ ; zur Darst. der letzteren versetzt man Chlorsulfosäure mit der theoretischen Menge  $H_2O_2$ ; sie krystallisiert allmählich aus und schm. etwas oberhalb  $60^\circ$  unter schwacher Zers.; sie ist monatelang haltbar, je reiner, desto haltbarer. (So lassen sich beide SS. von einem Reinheitsgrad bis zu 98% darstellen.) Mit W. wird die Überschwefelsäure zu einem erheblichen Betrag in CAROSCHE S. und  $H_2SO_4$  gespalten. Die Synthese bestätigt die ihren Salzen zugeschriebene Formel, sie ist ein Anhydrid der CAROSCHEN S. und der Schwefelsäure. — Auch organische Säurehalogenide reagieren ähnlich. So bildet  $H_2O_2$  mit Acetylchlorid Acetperoxyd, bezw. Peressigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1880—82. 25/6. [2/6.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

**Ernst Angerer**, *Das positive Bandenspektrum des Stickstoffs und seine Änderung mit der Temperatur*. Nach Verss. von DONAGHEY (Dissertation München 1908) erleidet das Spektrum von *Wasserstoff* bei Abkühlung der Entladungsröhre auf die Temp. der fl. Luft keine Änderung, wohl aber das des *Stickstoffs*. Der Vf. hat die Verss. von DONAGHEY wiederholt u. bestätigt. Stets ergab sich, bei Verwendung von Entladungsröhren verschiedener Form, bei verschiedenen Gasdrucken und Entladungsbedingungen eine auffällige Veränderung des positiven Bandenspektrums des Stickstoffs, das vor allem in dem Auftreten von grünen Banden in fl. Luft besteht. Diese Banden treten sowohl in ganz reinem, wie in verunreinigtem Stickstoff mit gleicher Intensität auf. Zur genaueren Unters. dieser Erscheinung wurde das Bandenspektrum des Stickstoffs mit dem Spektrographen bis zu einer Wellenlänge von 3902 Å. E. hinab photographiert und ausgemessen und die erhaltenen Wellenlängen in einer Tabelle mitgeteilt. Helium und Wasserstoff zeigten in fl. Luft keine Veränderung ihres Spektrums, während bei *Argon* eine Intensitätszunahme der Liniengruppen im weniger brechbaren Teil des Spektrums beobachtet wurde. (Ann. der Physik [4] 32. 549—76. 2/6. [9/3.] München. Physikal. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

**F. Raschig**, *Herstellung von wasserfreiem Hydrazin*. Man bringt in einen Fraktionierkolben mit langem Abflußrohr 100 g käufliches Hydrazinhydrat, fügt 100 g gewöhnliches NaOH in erbsengroßen Stücken hinzu, verschließt den Kolben mit einem mit Stanniol unwickelten Korkstopfen, heizt im Ölbad langsam an, so daß nach 2 Stdn. die Temp. des Ölbadens beim Kp. des Hydrazins,  $113^\circ$ , angekommen ist, und erwärmt dann weiter bis zu einer Außentemp. von  $150^\circ$ . Dabei destilliert wasserfreies Hydrazin in fast theoretischer Ausbeute als ölige Fl. über und wird in einer trockenen Glasstopfenflasche aufgefangen. Zur Zeit, da die Dest. beginnt, muß alles NaOH gel. sein. Die Dämpfe sollen nicht mit organischen Substanzen in Berührung kommen. Vor dem Einatmen der Dämpfe soll man sich nach Möglichkeit hüten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1927. 25/6. [14/6.] Ludwigshafen a. Rh.)

BLOCH.

**Daniel Berthelot und Henri Gaudechon**, *Oxydationswirkungen der ultravioletten Strahlen auf die gasförmigen Körper. Peroxydation der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Schwefels.* (Forts. von S. 63 u. 195.) Auf trockene und feuchte Luft, sowie auf ein Gemisch von N und O reagiert ultraviolettes Licht (Hg-Lampe von 110 Volt in 2—8 cm Entfernung) nicht. *Stickoxydul*,  $N_2O$ , wird durch die ultravioletten Lichtstrahlen in N und O zerlegt, welches letzterer mit dem noch unzers.  $N_2O$  unter B. von höheren Stickoxyden reagiert, die ihrerseits auf das Hg unter B. von Nitrit und Nitrat einwirken. Das Gleiche ist der Fall in noch stärkerem Maße beim *Stickoxyd* und bei einem Gemisch von  $N_2O$  und O. — *Schwefeldioxyd* wird durch die ultravioletten Lichtstrahlen selbst in Ggw. von O in S und O zerlegt, welches letzterer das unzers.  $SO_2$  weiter zu  $SO_3$  oxydiert, wobei Quecksilbersulfat gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1517—20. [6/6.\*])

DÜSTERBEHN.

**E. Bouty**, *Dielektrische Kohäsion des Neons und seiner Gemische. Quantitative Analyse auf Grund der Messung der dielektrischen Kohäsion.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 149; C. 1910. I. 1216.) Bei der Reinigung des Neons (u. Heliums) (mit Holzkohle bei der Temp. der fl. Luft) konnte der Vf. die zunehmende Reinheit des Gases durch Best. der dielektrischen Kohäsion ermitteln. Er gelangte schließlich zu einem Gas von der dielektrischen Kohäsion 6,1. Aus seinen Beobachtungen ließ sich berechnen, daß man durch sehr häufig wiederholte Operationen zu einem Prod. von der Kohäsion 5,6 gelangen muß. Die Messung der dielektrischen Kohäsion des Ne gestattet sogar eine genaue quantitative Analyse seiner Gasgemische; untersucht wurden Gemische von Ne mit *Kohlensäure*, Luft, Wasserstoff und Acetylen. Luft, deren Kohäsion (419) der der  $CO_2$  (418) sehr nahe kommt, ruft dieselben Veränderungen der Kohäsion hervor wie  $CO_2$ . Neon von der dielektrischen Kohäsion 6,8 enthält ca.  $\frac{1}{2000}$  Verunreinigung, als Luft oder  $CO_2$  berechnet. Die reinste erhaltene Neonprobe (Kohäsion 6,1) enthielt weniger als  $\frac{1}{5000}$  Verunreinigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1380—83. [30/5.\*])

BUGGE.

**D. Balarew**, *Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäuren ineinander beim Erhitzen.* (Vgl. Ber. d. Südslav. Akad. Agram 177. 171. [1909].) Orthophosphorsäure wurde bei verschiedenen Temp. u. Wasserdampfensionen entwässert (Beschreibung der Apparatur s. im Original), und der Eintritt der B. von Pyro- und Metaphosphorsäure (erstere durch quantitative Best. nach BERTHELOT und ANDRE, letztere qualitativ mit wss. Eiweißlg.) ermittelt. — Bei Vergrößerung der Dampfension steigt die Bildungstemp. der Pyrosäure schneller als die der Metasäure; doch konnte wegen der Flüchtigkeit der Metasäure das Zusammentreffen der beiden Bildungstemp. oder der direkte Übergang von Ortho- in Metasäure nicht erreicht werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 234—41. 7/6. [22/4.] Rustschuck. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.)

GROSCHUFF.

**Frank F. Rupert**, *Die festen Ammoniakhydrate. II.* Eine frühere Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 866; C. 1909. II. 963) ist mit noch größerer Genauigkeit wiederholt worden, hat aber zu demselben Ergebnis geführt. Die jetzt gefundene Gefrierpunktskurve ist fast dieselbe wie damals und zeigt, daß das Ammoniak zwei, und nur zwei feste Hydrate bildet. Die zwei Maxima der Kurve liegen bei 48,6 und 65,4%  $NH_3$ , entsprechend der Zus.  $NH_4OH$  und  $(NH_4)_2O$ , die eutektischen Punkte sind:  $H_2O-NH_4OH$ , nicht genau bestimmt;  $NH_4OH-(NH_4)_2O$ , —87°, 56,3%  $NH_3$ ;  $(NH_4)_2O-NH_3$ , —94°, 80,3%  $NH_3$ . *Ammoniumhydroxyd* und *Ammoniumoxyd* bilden eine feine, weiße, krystalline Masse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 748—49. Juni. [11/4.] Univ. of Kansas.)

LEIMBACH.

**G. C. A. Van Dorp**, *Gleichgewicht im System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Wasser bei 30°*. Die Gleichgewichte wurden im Thermostat nach der Schüttel-methode ermittelt und nach SCHREINEMAKERS im Koordinatendreieck zur Darst. gebracht. Als Bodenkörper treten auf:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ . Es lassen sich sowohl Lsgg., die bei Zusatz von W., wie solche, die bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Nd. von  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  geben, darstellen. Ferner gibt es Lsgg., die bei fortgesetztem Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zuerst einen Nd. von  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  geben, den Nd. dann wieder lösen u. endlich einen Nd. von  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  geben. Bezüglich weiterer Angaben muß auf Tabelle u. Diagramm des Originals verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 284—88. 24/3. [17/6.] Leiden. Anorg. Chem. Lab. d. Univ. und Katwyk a. Zee. Chem. Lab. „Katwyk“.) GROSCHUFF.

**G. C. A. Van Dorp**, *Gleichgewichte im System Schwefelsäure, Lithiumsulfat und Wasser bei 30°*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Als Bodenkörper treten auf:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Weiteres s. Tabelle u. Diagramm des Originals. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 289—90. 24/3. [17/6.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. und Katwyk a. Zee. Chem. Lab. „Katwyk“.) GROSCHUFF.

**G. von Hevesy**, *Über die elektrolytische Darstellung des Rubidiums*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 529; C. **1909**. II. 678.) Metallisches Rubidium läßt sich durch Elektrolyse des geschmolzenen Rubidiumhydroxyds nach der LORENZschen Methode der Kaliumdarst. — Anwendung eines kathodischen Magnesitdiaphragmas — gewinnen, wenn man auch die Anode mit einem Magnesiumzylinder umgibt. Ausbeute 30%. Ursachen der Stromverluste sind die Auflösung des abgeschiedenen Metalles in der Schmelze, die Rk.  $\text{RbOH} + \text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}_2\text{O} + \text{H}$ , hauptsächlich aber die vorzügliche Sauerstoffübertragung der Schmelze. — *Rubidiumhydroxyd* hat D.<sup>11</sup> 3,203, F.  $301 \pm 1^\circ$ , Schmelzwärme 15,8 cal. pro g. — Viel billiger und einfacher als die des reinen Rb gestaltet sich die Darst. von an Rb sehr reichen (bis 80%) NaRb- und KRb-Legierungen durch Einw. von Na, bezw. K auf das geschmolzene, wasserfreie Hydroxyd. Ähnlich erhält man an Caesium sehr reiche CsNa-Legierungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 242—47. 7/6. [15/4.] Zürich. Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie des Polytechn.) HÖHN.

**Wilhelm Hirschkind**, *Die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium*. Vf. führte behufs Revision der früheren Arbeiten (HABER u. FLEISCHMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 336; C. **1907**. I. 214; MOLDENHAUER, Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 369; C. **1907**. I. 215; HABER, Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 127; C. **1907**. I. 449) Verss. mit strömenden und mit ruhenden Gasen aus. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Nach der dynamischen Methode ergab sich die Gleichgewichtskonstante ( $k_p$ ) von der Sauerstoffseite her zu 2,18 bei  $621^\circ$ , 2,59 bei  $665^\circ$  (aus den statischen Verss. von MOLDENHAUER berechnen sich 2,29 bei  $621^\circ$ , 2,65 bei  $665^\circ$ , 2,95 bei  $700^\circ$ .) Diese Werte genügen aber nicht der Bedingung, daß sie auch von der Chlorseite erreicht werden können. Die von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewichte liegen etwas höher (bei den dynamischen Verss. mußte man hierzu statt von  $\text{O}_2$  von einem  $\text{Cl}_2\text{-O}_2$ -Gemisch, das im  $\text{Cl}_2$ -Gehalt nur wenig hinter dem Gleichgewichtsgehalt zurückstand, ausgehen:  $k_p$  dynamisch 3,18 bei  $3,18^\circ$ ; statisch 2,53 bei  $621^\circ$ , 2,97 bei  $665^\circ$ , 3,4 bei  $714^\circ$ ). Auch unterhalb des Gleichgewichtsdruckes für  $\text{Cl}_2$  findet bei Verwendung von MgO ein  $\text{Cl}_2$ -Verbrauch ( $k_p$  2,0 bei  $665^\circ$ , 2,2 bei  $711^\circ$ ) statt; was Vf. auf Adsorption des  $\text{Cl}_2$  am MgO deutet. Nach längerer Benutzung des gleichen  $\text{MgCl}_2$  (oder  $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ -Gemisches) stellt sich ein anderes von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht ( $k_p$  1,64 bei  $665^\circ$ ) ein, was durch die Annahme einer B. von Magnesiumoxychlorid gedeutet

werden kann. — Die zur Kontrolle erwünschte theoretische Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus der Wärmetönung führt zu unsicheren Resultaten, solange der Temperaturgang der spez. Wärmen von  $MgCl_2$  u.  $MgO$  unbekannt ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 113—48. 7/6. [5/3] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUEFF.

J. O. Serpek, *Über die Nitride und Oxyde, welche aus dem an der Luft erhitzten Aluminium extrahierbar sind*. Vf. weist unter Bezugnahme auf die Arbeiten von MATIGNON, FICHTER und BRONNERT darauf hin, daß die sich beim Erhitzen von Aluminiumpulver an der Luft abspielenden Vorgänge, wie sie von KOHN-ABREST (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 918; C. **1910**. I. 1955) kürzlich beschrieben worden sind, längst bekannt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1520—21. [6/6.\*].) DÜSTERBEHN.

C. Auer v. Welsbach, *Zur Zerlegung des Ytterbiums*. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 149—60. 7/6. [26/3.] Wien. — C. **1910**. I. 601.) HÖHN.

Horace G. Byers und Marc Darrin, *Der Einfluß des magnetischen Feldes auf den passiven Zustand des Eisens*. Abgesehen davon, daß die Passivität des Eisens eine Funktion der Temp. und Konzentration ist, ist in *Lösungen von Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, ebenso von Nitraten und Sulfaten* der Übergangspunkt des passiven Eisens zum aktiven Eisen eine Funktion der Stromdichte. Durch das magnetische Feld aber wird der Übergang stets verzögert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 750—56. Juni. [11/4.] Univ. of Washington.) LEIMBACH.

Ernst Domek, *Das Emissionsspektrum des Eisenoxys im elektrischen Lichtbogen*. Außer einer schwachen, im Grün liegenden Bande zeigt das Emissionsspektrum des Lichtbogens zwischen Eisenelektroden zwei charakteristische Banden im Rot und Gelb. Die erste beginnt bei  $\lambda = 5789,74$  mit einer scharfen Kante, besitzt bei ca.  $\lambda = 5915$  ein Intensitätsmaximum und fällt allmählich gegen die Kante der zweiten Bande ab. Diese letztere beginnt bei  $\lambda = 6180,66$ , ebenfalls mit einer scharfen Kante, erreicht ihr Maximum bei ca.  $\lambda = 6230$  und verläuft allmählich gegen Rot. Die vorliegenden Messungen erstrecken sich bis  $\lambda = 6350,79$ . Darüber hinaus liegen nur wenige undeutliche Liniengruppen. Beide Banden bestehen aus einer großen Anzahl von Linien u. bandartigen Streifen, die sehr nahe aneinander liegen. Die Linien sind sehr zart und teilweise nicht scharf. Die bandartigen Streifen zeigen kein Intensitätsmaximum. Der Vf. konnte nachweisen, daß die in Frage kommenden Banden das Verbindungsspektrum von Eisenoxiden darstellen, dagegen nicht dem elementaren Eisen zukommen. Bei Ausschluß von O, z. B. in einer N-Atmosphäre, treten die Banden nicht auf, während schon die Ggw. weniger Prozente O genügt, um sie hervorzurufen. Dies Verhalten des Eisens wäre vielleicht zu einem spektralanalytischen Nachweis von Sauerstoff in Gasgemischen zu verwenden. Zwischen Elektroden von *Magneteisenstein* entsteht ohne Schwierigkeit ein Lichtbogen, der ebenfalls die beschriebenen Banden neben den elementaren Fe-Linien zeigt. Die Wellenlängenangaben müssen in den Tabellen des Originals eingesehen werden. Die Fehlergrenze der Messungen beträgt ca.  $\pm 0,03$  A.-E., manchmal bis  $\pm 0,05$  A.-E. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **119**. 16 Seiten. März. [17/3.\*] Wien. photochem. Lab. der graph. Lehr- u. Versuchsanstalt. Sep. vom Vf.) BUGGE.

K. Friedrich, *Notiz über das Schmelzdiagramm des Systems Schwefeleisen-Eisen*. Der Vf. hat bei orientierenden Verss. über dieses System reineres Schwefeleisen als

TREITSCHKE und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 320; C. 1906. II. 211) bei sonst ähnlicher Arbeitsweise verwendet. Die Schmelzung wurde nicht im N-Strom, sondern im Kryptolreagensrohrföfen vorgenommen, bei welchem eine Oxydation der Schmelzmasse nur in geringem Maße eintreten kann. Als Eisen wurde ein Blumenbraht von 99,7% Fe verwendet, welcher thermische Effekte bei 1527 (Punkt c), 840 (i) und 783° (l) zeigte. Außerdem zeigte sich noch bei 1433° (g) eine Wärmeentw. ganz schwach angedeutet. Das Schwefeleisen war im Gegensatz zu dem stark oxydhaltigen Prod. von TREITSCHKE und TAMMANN als praktisch O-frei anzusehen. Es wurde Schwefelkies geschmolzen, und dem so entstandenen Schwefeleisen (Magnetkies) das metallische Fe zugesetzt. Bei S-reicheren Zuss. (über 10% FeS) wurde auf die Darst. eines Schwefeleisens besonders hingearbeitet; der Magnetkies wurde so lange erhitzt, bis der Erstarrungspunkt 5 bis höchstens 10° oberhalb des für FeS ermittelten Wertes von 1171° (a) lag (vgl. Metallurgie 5. 23. 50; C. 1908. I. 1671). Dann wurde das Sulfid geschmolzen, Fe zugesetzt und die Abkühlungskurve festgelegt. Schmelzen mit höherem Fe-Gehalt zeigten bisweilen Unterkühlungen bis zu 16° und wurden mit Blumenbraht geimpft. Die Zuss. der Schmelzen wurde berechnet.

Das Diagramm setzt sich zusammen aus den Kurvenstücken a b, b c, f g, d e, h i und k l. Die Kurven a b u. b c treffen sich im eutektischen Punkt b bei etwa 15% Fe; Temp. etwa 983°. Größere Felder von Mischkrystallen sind nicht aufgefunden worden. Die Verfolgung der Zeitdauer der eutektischen Krystallisation auf d e weist darauf hin, daß diese Gerade bis nahe an die reinen Komponenten FeS und Fe heranreicht. Noch bei Schmelzen mit 99% FeS und 97% Fe zeigten sich geringe thermische Effekte bei der eutektischen Temp. Die zur Konstruktion der Kurvenzüge h i und k l führenden Wärmeentwicklungen dürften mit den in diesen Temperaturgebieten beobachteten bekannten Umwandlungspunkten des Fe in Zusammenhang stehen. In der Gegend von f (bei etwa 30% FeS) weist die Liquiduskurve b c einen Wendepunkt auf. Danach ist Neigung zur Schichtenbildung vorhanden. — Als Ätzmittel für die Schriffe diente eine Lsg. von Br in wss. KJ, womit Fe dunkel erscheint, FeS bleibt farblos (ungeätzt erscheint FeS dunkler als Fe). — Der Gefügebraufbau steht mit dem Verlauf der Kurvenstücke a b, b c und d e im Einklang. Reste von Eutektikum waren noch deutlich zu erkennen in den Schmelzen mit 99% FeS und 97% Fe.

Die Abweichungen von den Resultaten von TREITSCHKE u. TAMMANN (Dünnflüssigkeit der Schmelzen, Einfachheit des Diagramms oberhalb der eutektischen Geraden, Fehlen größerer Mischkrystallfelder bei den Endgliedern, geringere Neigung zur Schichtenbildung, schwaches Durchfressen der Thermoelmentporzellanschutzhöhre etc., dürfte wohl zum größeren Teil auf die Ggw. von Oxyden im Schwefeleisen von TREITSCHKE und TAMMANN zurückzuführen sein. (Metallurgie 7. 257 bis 261. 8/5. Metallhüttenmänn. Lab. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

**W. Duane und A. Laborde, Über die quantitativen Messungen der Radiumemanation.** DUANE hat festgestellt (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 581; C. 1905. I. 1069), daß für die Ionisierung der Luft in einem zylinderförmigen Kondensator durch die Strahlen der Radiumemanation folgendes Gesetz gilt:  $I_0 = C - K \cdot S/V$ . Darin ist  $I_0$  der Anfangssättigungsstrom,  $S$  die innere Oberfläche und  $V$  das Volumen des Kondensators;  $C$  und  $K$  sind Konstanten, die experimentell ermittelt werden können. Die Vf. haben eine Neubest. dieser Konstanten ausgeführt. Da beide Konstanten im gleichen Verhältnis mit einem Fehler behaftet sind, so genügt es, ihr von DUANE früher ermitteltes Verhältnis zugrunde zu legen und eine von ihnen ( $C$ ) neu zu bestimmen. Es wurde gefunden, daß die experimentellen Resultate mit der Formel  $I_0 = 5,19(1 - 0,517 S/V)$  im Einklang stehen ( $C = 5,19$ ;  $K/C = 0,517$ ).

Dieser Ausdruck kann allerdings nicht auf sehr kleine Rezipienten Anwendung finden, da er für große Werte von  $S/V$  negativ wird.

Um die Menge Radiumemanation (in g-Sek.) zu berechnen, die einen Anfangsstrom von  $I$  elektrostatischen Einheiten erzeugt hat, muß man die Formel

$x = \frac{I}{5,19(1 - 0,517 S/V)}$  anwenden. Der Maximalstrom (der etwa 3 Stdn. nach

Einführung der Emanation in den Kondensator auftritt) kann durch die Formel:

$I_{max} = 13,15(1 - 0,572 S/V)$  ausgedrückt werden. Man kann daher diese

Formel benutzen, um eine Menge  $x$  Emanation (in g-Sek.) zu ermitteln, wenn man

den Maximalstrom  $I_{max}$  in e.s.E. bestimmt hat: es ist  $x = \frac{I_{max}}{13,15(1 - 0,572 S/V)}$ .

(C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1421—23. 30/5. [23/5.\*]; Le Radium 7. 162—64. Juni. [25/6.] Fac. des Sciences Lab. Mad. CURIE.)

BUGGE.

**W. Herz**, *Zur Kenntnis einiger komplexer Metallkationen*. Durch Best. derjenigen Menge Silbersalzlsg., die gerade nötig ist, um in einer Ammoniaklsg. einen bleibenden Silberoxydniederschlag zu liefern, erhält man auf die Formel  $Ag(NH_3)_2$  des komplexen Kations deutende Werte. Ähnlich läßt sich für die Silbermethylamin- u. -äthylaminokomplexe die Zus. 1 Ag 2 Amin bestätigen; aus den gefundenen Differenzen vom Verhältnis 1 : 2 kann man folgern, daß die Beständigkeit des Methylaminsilberkomplexes gemäß dem größeren Basenüberschuß (2,35) geringer ist als die der Ammoniak- (2,09—2,12) und Äthylaminsilberkationen (2,2). — Der Punkt, bei dem durch Zusatz von Kupfersulfatlsg. zu  $NH_3$  gerade ein Hydroxydniederschlag aus der blauen Lsg. sich abzuscheiden beginnt, ist nur ganz unscharf zu erkennen; doch bestätigen die leidlich übereinstimmenden Werte die *Komplexformel*  $Cu(NH_3)_4$ . — Verss. mit Zink-, Cadmium- und Nickelsalzen lierten nur unscharfe Endpunkte der Salzzusätze zu  $NH_3$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 248—49. 7/6. [3/4.] Breslau. Pharmazent. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

**Barre**, *Löslichkeit von Silbersulfat in Alkalisulfaten*. Die Löslichkeit von  $Ag_2SO_4$  in  $K_2SO_4$  und  $(NH_4)_2SO_4$  wächst regelmäßig mit der Konzentration des Alkalisulfats. Bei  $Na_2SO_4$  wächst unterhalb  $33^\circ$ , d. h. unterhalb des Punktes, wo  $Na_2SO_4$  im hydratisierten Zustande ist, die Löslichkeit von  $Ag_2SO_4$  proportional der Konzentration an  $Na_2SO_4$ ; z. B. sind bei  $14,5^\circ$  in 100 Tln. W. 0,741 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 5,278 Tle.  $Na_2SO_4$ , 1,003 Tle.  $Ag_2SO_4$  u. 13,045 Tle.  $Na_2SO_4$ . Von  $33^\circ$  ab, wo  $Na_2SO_4$  wasserfrei ist, zeigen die Kurven ein Maximum, aber keinen Knickpunkt; es entstehen Mischkrystalle. Bei  $33^\circ$  enthalten 100 Tle. W. 0,972 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 5,345 Tle.  $Na_2SO_4$ , 1,548 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 25,412 Tle.  $Na_2SO_4$ , 1,570 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 29,556 Tle.  $Na_2SO_4$ , 1,549 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 34,732 Tle.  $Na_2SO_4$ , 0,932 Tle.  $Ag_2SO_4$  und 46,976 Tle.  $Na_2SO_4$ . Der Vf. gibt auch noch die Werte für  $51^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $100^\circ$  an. Die Löslichkeitskurven schneiden sich sichtlich alle im gleichen Punkt, etwa bei einer Konzentration von  $Na_2SO_4$  von  $40\%$ . Bei Lsgg., welche weniger als  $40\%$   $Na_2SO_4$  enthalten, wächst die Löslichkeit der Mischkrystalle mit der Temp.; bei mehr als  $40\%$   $Na_2SO_4$  nimmt sie umgekehrt mit der Temp. ab; bei einer Konzentration von etwa  $40\%$  ist sie unabhängig von der Temp. Diese Eigentümlichkeit rührt vom Unterschied im Vorzeichen der Lösungswärmen von  $Ag_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  her. Die Mischkrystalle aus einer Lsg. von  $40\%$   $Na_2SO_4$  haben keine Lösungswärme. Diese Krystalle enthalten bei  $33^\circ$  26,95%  $Na_2SO_4$ , bei  $51^\circ$  34,68%, bei  $75^\circ$  50,22%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1321—24. [23/5.\*])

BLOCH.

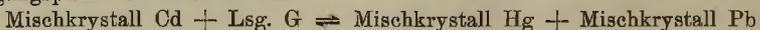
**F. Zambonini**, *Krystallographische Untersuchungen anorganischer Verbindungen*. Kaliumsulfostannat,  $K_2SnS_3 \cdot 3H_2O$ . Das von DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences

95. 641) dargestellte, von PARRAVANO als regulär befundene Salz spaltet nach den Würfflächen, weist keine optischen Anomalien auf, hat  $D.^{18}$  1,847 und ist ein wasserhaltiges Sulfostannat, nicht aber entsprechend  $K_3Sn(OH)_6O_3$  (vgl. BELLUCCI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 457; C. 1905. I. 1632) zusammengesetzt. — *Kaliumiridiumoxalat*,  $K_3Ir(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  (GIALDINI Darsteller, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5a] 16. II. 551; C. 1908. I. 107).  $D.^{19}$  2,51. Starker Pleochroismus (kanariengelb; kaliumdichromatrot). Isomorph dem von LEIDIE beschriebenen (Ann. Chim. et Phys. [6a] 17. 307), von DUFET gemessenen Kaliumrhodiumoxalat. — *Silberiridiumoxalat*,  $Ag_3Ir(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  (GIALDINI Darsteller). Aus W. monoklinprismatisch,  $1,267 : 1 : 0,8345$ ,  $\beta = 114^\circ 43'$ . Starker Pleochroismus (gelblichbraungrünlichgelb). — *Kupferdichromat*,  $CuCr_2O_7 \cdot 1$  oder  $2H_2O$ . Triklin,  $0,6133 : 1 : 0,5117$ ,  $\alpha = 67^\circ 2' 16''$ ,  $\beta = 125^\circ 14' 3''$ ,  $\gamma = 111^\circ 26' 2''$ ,  $D.^{19}$  2,286. — *Tetramethylammoniumeisennitrosulfid*,  $[Fe_4(NO)_7S_8]N(CH_3)_4$  (vgl. BELLUCCI und CARNEVALI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 654; C. 1907. II. 378). — *Tetraäthylammoniumeisennitrosulfid*,  $[Fe_4(NO)_7S_8]N(C_2H_5)_4$  (vgl. BELLUCCI u. CARNEVALI, l. c.). — *Berylliumsulfatezahydrat*,  $BeSO_4 \cdot 6H_2O$  (LEVI-MALVANO Darsteller, Rendic. Soc. chim. Roma 6. 92). Kubisch, isotrop. (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 620—29. 7/6. Sassari.) ETZOLD.

W. G. Mixer, *Die Bildungswärme von Molybdän-, Selen- und Telluroxyden; und fünfte Mitteilung über die Verbindungswärme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 103; C. 1909. II. 1408.) Bei der Verbrennung des Molybdäns mittels  $Na_2O_2$  zu Molybdäntrioxyd,  $Mo + 3O = MoO_3$  wurden pro 96 g Molybdän 181,5 Cal. frei, Molybdändioxyd vereinigt sich mit einem Atom O zu  $MoO_3$  unter B. von 38,700 Cal. pro Grammolekül, Molybdän mit 2 Atomen O zu Molybdändioxyd unter B. von 142,800 Cal. Entsprechend wurde gefunden: für Selenitrioxyd,  $Se + 3O = SeO_3 + 48,8$  Cal., für Telluritrioxyd,  $Te + 3O = TeO_3 + 83,6$  Cal. Ferner u. a.:  $Na_2O + MoO_3 = Na_2MoO_4 + 81,900$  Cal.,  $Na_2O + SeO_3 = Na_2SeO_4 + 105,3$  Cal.,  $Na_2O + TeO_3 = Na_2TeO_4 + 124,3$  Cal. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 488—96. Juni. Yale Univ. Sheffield Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. W. Blair, *Bemerkung über die Wiedergewinnung benutzten Platins*. Setzt man die beim Auswaschen von Kaliumplatinchlorid resultierenden alkoh. Waschlfl. in gut verschlossenem Gefäße dem direkten Sonnenlicht aus, so entfärben sie sich nach längerer Zeit, und alles Platin scheidet sich in metallischem Zustande am Boden u. an den Seiten des Gefäßes ab. Löst man das im GOOCH-Tiegel gesammelte Kaliumplatinchlorid, versetzt die Lsg. mit wenig A. u. verfährt mit ihr wie vorher angegeben, so läßt sich auch das Platin aus diesem Doppelsalz vollständig wiedergewinnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 102—3. März. Florida. Agricultural Experiment Station.) HELLE.

Ernst Jänecke, *Über Dreistoffsysteme mit einem ternären Übergangspunkt im Schmelz- und Erstarrungsdiagramm. Das ternäre System Pb-Cd-Hg. (Ergänzung.)* Die vom Vf. früher (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 399; C. 1907. II. 1486) für das System Blei-Cadmium-Quecksilber gegebene theoretische Erklärung ist in einigen Punkten zu ändern. Es liegt ein Fall ternärer Mischkristalle mit einem ternären Übergangspunkt vor, welchen Vf. einer allgemeinen theoretischen Diskussion unterwirft. Entsprechend den drei Komponenten treten drei Arten ternärer Mischkristalle auf. Die zugehörigen Flächen des Erstarrungsbeginnes schneiden sich in zwei ternären eutektischen und einer ternären Übergangslinie. In dem ternären Übergangspunkt G findet die Rk.:



statt. Die weitere Erstarrung erfolgt längs der eutektischen Linie für die ternären Mischkristalle von Hg und Pb, bis schließlich das Eutektikum der binären Mischkristalle von Hg und Pb erreicht wird. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Diagrammen u. Mikrophotographien verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 328—42. 17/6. [24/3.] Hannover. Techn. Hochschule.)  
GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

**Otto Diels und Milan Farkas, Zur Kenntnis des Oxydiacetyls.** Das Oxydiacetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , stellt einen bisher unbekanntem Verbindungstypus dar; es muß die Eigenschaften eines Kohlenhydrats und gleichzeitig die eines  $\alpha$ -Diketons besitzen. Da das für seine Darst. zunächst in Betracht kommende Bromdiacetyl,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , bisher nicht erhalten werden konnte, so haben die Vff. versucht, das Oxydiacetyl von dem Monobromderivat des Diacetylmonoxims,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , ausgehend, zu gewinnen. Aus dieser Verb. wird über das Acetat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$  das Oxim des Oxydiacetyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , erhalten. Letzteres gibt zwar bei vorsichtiger Behandlung mit salpetriger Säure ein stickstoffreies Prod. vom Charakter der Osone, jedoch ist es zweifelhaft, ob die Substanz das Oxydiacetyl ist. — Die Vff. haben die von DIELS und JOST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3292; C. 1902. II. 1246) angegebene Methode zur Darst. des *Diacetylmonoxims* (F. 76°),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , verschiedentlich modifiziert. Bezüglich der Einzelheiten des abgeänderten Verf. muß auf das Original verwiesen werden. — *Bromid des Diacetylmonoxims*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Oxim in Methylalkohol mittels Br bei 0°. Gelblichweiße Krystalle aus Bzl., F. 83—84°, zll. außer in PAe. In gel. Zustände leicht flüchtig mit den Dämpfen des Lösungsmittels, greift Augen u. Schleimhäute an, ruft auf der Haut Entzündungen hervor. — *Acetylverbindung des Oxydiacetylmonoxims*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Bromid mit K-Acetat in Methylalkohol bei 0°. Krystalle aus Bzl., F. 93,5—94°; ll. außer in PAe. — *Monophenylhydrazon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Gelbe, dichroitische Krystalle aus absol. A., F. 132—133° (korr.); ll. in Methylalkohol, Chlf., l. in w. A., fast unl. in PAe. — *Oxydiacetylmonoxim*. Aus seinem Acetat mittels Barytwasser bei 0°. Prismen aus W., F. 118,5—119,5° (Zers.), schmeckt bitter. — *Monophenylhydrazon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Aus 1 g Oxydiacetylmonoxim in 12 cem 50%ig. Essigsäure mittels 3,7 g Phenylhydrazin in 3 cem 50%ig. Essigsäure bei 0°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 197,5° (korr.), sl. in Essigester, Aceton, l. in w. Methylalkohol und Ä., fast unl. in Bzl., Chlf., PAe. — *Osazon des Oxydiacetyls*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Aus Oxydiacetylmonoxim in 100 cem 50%ig. Essigsäure + 100 cem W. mittels 10 g Phenylhydrazin in 30 cem 50%ig. Essigsäure + 20 cem W. auf dem Wasserbade. Goldgelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 189° (korr.) unter Zers., l. in k. Ä., w. Methylalkohol und w. A. Läßt sich weder durch Benzaldehyd, noch auf andere Weise zum Oxydiacetyl verseifen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1957—62. 9/7. [16/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
SCHMIDT.

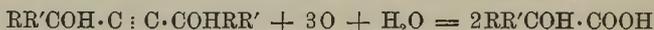
**Chas. S. Palmer, Mögliche Verunreinigung des Essigsäureanhydrids, das zur Liebermann-Storckschen Reaktion gebraucht werden soll.** Acetanhydrid kommt mitunter in Glasstopfenflaschen in den Handel, deren Stopfen mit Wachs umgossen ist, das die LIEBERMANN-STORCHSche Rk. gibt; beim Öffnen solcher Flaschen ist

darauf zu achten, daß ihr Inhalt nicht durch das zum Dichten benutzte Material verunreinigt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 104. März. Norwood, Mass.)

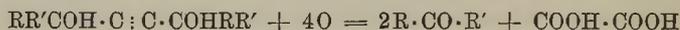
HELLE.

**A. Arnaud und S. Posternak**, *Über die Isomerisierung der Ölsäure durch Verschiebung der Doppelbindung*. Nach M. SAIZEW (Journ. f. prakt. Ch. 35. 386; C. 87. 692) entsteht bei der Anlagerung von HJ an Ölsäure und Behandlung der resultierenden Jodstearinsäure mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von Fettsäuren, welches in der Hauptsache aus gewöhnlicher Ölsäure und *Isoölsäure* vom F. 44—45° besteht. Die *Isoölsäure* besitzt nach Ansicht SAIZEWS die Doppelbindung in 2,3-, die gewöhnliche Ölsäure in 3,4-Stellung, während letztere jetzt allgemein in die 9,10-Stellung verlegt worden ist. Die wirkliche  $\Delta$ ,2,3-*Isoölsäure* ist inzwischen von PONZIO und LE SUEUR auf einem anderen Wege dargestellt worden und mit der S. SAIZEWS nicht identisch. — Bei einer Wiederholung der Verss. von SAIZEW haben Vf. festgestellt, daß das Reaktionsprod. ein weit komplexeres Gemisch ist, als SAIZEW angenommen hat. Bisher konnten Vf. aus demselben 4 verschiedene SS., nämlich die gewöhnliche  $\Delta$ ,9,10-*Elaidinsäure*, die gewöhnliche Ölsäure, die  $\Delta$ ,8,9-*Elaidinsäure* u. *Oxystearinsäure* isolieren, ohne daß damit die Zahl erschöpft ist. Die Isolierung erfolgte zum Teil auf dem Wege über die Stearolsäuren (S. 73 u. 193).  $\Delta$ ,8,9-*Elaidinsäure*, Parallelogramme, F. 53°, wl. in k. A., liefert eine in dünnen, länglichen Blättchen krystallisierende *Dioxystearinsäure* vom F. 98,5°. *Oxystearinsäure*,  $C_{18}H_{36}O_3$ , hexagonale Blättchen, F. 83—84°, wl. in k. A. und Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1525—28. [6/6.\*]) DÜSTERBEEN.

**Georges Dupont**, *Oxydation der  $\gamma$ -Acetylglykole. Synthese der  $\alpha$ -Oxysäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1381; C. 1910. I. 607.) Die Oxydation der  $\gamma$ -Acetylglykole mittels  $KMnO_4$  zur  $\alpha$ -Oxysäure gemäß der Gleichung:



verläuft nicht ganz glatt. Bei den sekundären Glykolen ist sie von einer weiteren Oxydation der gebildeten Oxysäure, bei den tertiären Glykolen von einer B. von Oxalsäure und Keton im Sinne der Gleichung:



begleitet. Die Oxydation verläuft im allgemeinen sehr rasch und muß bei 0° vorgenommen werden. Bei den tertiären Glykolen kann die Konzentration der  $KMnO_4$ -Lsg. auf 2—3% gesteigert werden. Bei den in W. unl. Glykolen wird Aceton oder mit W. verd. Aceton als Lösungsmittel benutzt. — Das Glykol  $(CH_3)_2COH \cdot C : C \cdot COH(CH_3)_2$  liefert *Oxyisobuttersäure*, F. 78°, das Glykol  $(CH_3)(C_2H_5)COH \cdot C : C \cdot COH(CH_3)(C_2H_5)$  eine sehr geringe Menge von *Methyläthylglykolsäure*, F. 67°, neben viel Oxalsäure u. Methyläthylketon. Die beiden isomeren Glykole  $(CH_3)(C_6H_5)COH \cdot C : C \cdot COH(CH_3)(C_6H_5)$  bilden in ziemlich guter Ausbeute *Atrolactinsäure*, die beiden isomeren Glykole  $CCl_3 \cdot CHOH \cdot C : C \cdot CHOH \cdot CCl_3$  in einer Ausbeute von 40% *Trichlormilchsäure*, F. 116—119°. Das aus Benzophenon u. Acetylenmagnesiumdibromid erhaltliche *Glykol*,  $(C_6H_5)_2COH \cdot C : C \cdot COH(C_6H_5)_2$ , Krystalle aus Toluol, F. 193°, liefert ohne Schwierigkeiten *Diphenylglykolsäure*, F. 149—150°, neben Oxalsäure u. Benzophenon. Das Glykol  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C : C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$  endlich bildet nur *Benzoessäure*.

Verwendet man an Stelle der freien Glykole deren Äther oder Ester, so erhält man bei der Oxydation zufriedenstellende Resultate. Bei den Estern verläuft die Oxydation sehr langsam. — Das Dimethoxy-1,4-butan-2 liefert fast ausschießlich *Methoxyglykolsäure*. Aus den Diacetinen der beiden isomeren Glykole  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C : C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$  erhält man *Acetophenylglykolsäure*, Krystalle mit 1 Mol. W.,

F. 38—39°, wasserfrei, F. 75°, aus den Diacetinen der Glykole  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} + \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CCl}_3$  die *Acetotrichlormilchsäure*, Krystalle aus W., F. 56—57°, verlieren ein Mol. W. bei 80°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1523—25. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Über die Reduktion der acyclischen Ketosäuren. Lactonisierung der Oxysäuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 590.) Nachzutragen ist folgendes.  $\epsilon$ -*Octohydrazinlacton*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus dem  $\epsilon$ -Octolacton und Hydrazinhydrat, farblose Krystalle aus Essigester, F. 84°.

—  $\gamma$ -*Butylbutyrolacton*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ , durch Reduktion der  $\beta$ , $\gamma$ -*Valerylpropionsäure* mittels Na-Amalgam in alkal. Lsg. und Erhitzen des Reaktionsprod. mit 25% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade, farblose Fl. von kräftigem Geruch, Kp.<sub>20</sub> 132—133°, Kp.<sub>17</sub> 127°. — *Hydrazinlacton*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 79°. — *Ammoniaklacton*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , parallelepipedische Blättchen aus Essigester, F. 89°. —  $\zeta$ -*Oxyonylsäureäthylester (Nonanol-7-säure-1-äthylester)*, Kp.<sub>18</sub> 151—152°. —  $\gamma$ -*n-Amylbutyrohydrazinlacton*, Nadeln aus Essigester, F. 83—84°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 410—15. 20/5. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Über die Reduktion der acyclischen Diketone.* PERKIN hat bei der Reduktion von Nonandion-2,8 ein cyclisches Pinakon,  $\text{CH}_3 \cdot$

$\text{COH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_3$ , erhalten. Wie Vf. gefunden haben, liefern Octandion-2,7, Decandion-3,8 und Undecandion-3,9 bei der gleichen Behandlung mit Na in Ggw. von Natronlauge keine cyclischen Pinakone, sondern nur Glykole mit offener Kette. Ebensovienig gelang es, das Undecandiol-3,9 durch W. abspaltende Mittel in ein Heptamethylenoxyd zu verwandeln. — *Octandion-2,7* liefert bei der Reduktion mittels

Na in Ggw. von Natronlauge eine geringe Menge der Verb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , Kp.<sub>15</sub> 78—80°, unverändertes Diketon und *Octandiol-2,7*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , dickliche Fl. von scharfem, widerlich süßem Geschmack, Kp.<sub>15</sub> 138—139°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. *Diphenylurethan*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln aus Ä. + PAe., F. 126° (Hg-Bad), ll. in h., wl. in k. Ä., fast unl. in PAe. — Aus *Decandion-3,8* erhielten Vf. eine geringe Menge eines *KW-stoffes*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Kp.<sub>11</sub> 70—72°, u. *Decandiol-3,8*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , Nadeln aus Ä. + PAe., F. 72°, Kp.<sub>11</sub> 143—144°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. *Diphenylurethan*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$ , fettig anzufühlende Nadeln aus Ä., F. 137°, ll. in h., wl. in k. Ä. — *Undecandion-3,9* liefert in analoger Weise eine geringe Menge einer Verb. vom Kp.<sub>18</sub> 156° (Pinakon?) u. *Undecandiol-3,9*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , Nadeln aus Ä., F. 80,5°, Kp.<sub>18</sub> 163°, l. in W. und den organischen Lösungsmitteln. *Diphenylurethan*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 84—85°, sll. in Bzl., swl. in PAe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 416—20. 20/5. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Silberstein, *Esterkondensationen: Oxal-ester und Propionitril.* Diese Kondensation gelingt nur mit *Kaliumäthylat als Kondensationsmittel*; Na-Äthylat ist vollkommen unwirksam. Man erhält zunächst die K-Verb. des *Propionyloxal-esters*,  $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ ; mkr. Prismen aus A.; F. (der frisch bereiteten Substanz) 162—163°, abhängig von der Art des Erhitzens; ein älteres Präparat schmolz bei raschem Erhitzen unter Zers., Braunfärbung und Gasentw. bei ca. 180°; Ausbeute über 80%. Das Salz ist beständig, nicht hygroskopisch; ll. in W. (neutral). Aus dieser Lsg. wird durch  $\text{CO}_2$ , anscheinend auch durch Essigsäure, nichts gefällt. Konz.  $\text{NaCl}$ -Lsg. scheidet das schwer l. Na-Salz ab;  $\text{AgNO}_3$  gibt einen farblosen,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  einen braunen Nd.; die alkoh. Lsg.

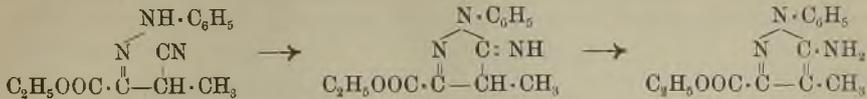
liefert mit  $\text{FeCl}_3$  eine tiefrote Färbung (konz. rote Fällung). — Freier Ester,  $\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus der eiskalten, konz., wss. Lsg. der K-Verb. durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; da der Ester in W. zll. ist, muß wiederholt ausgeäthert werden; große, schiefwinklige Prismen aus Bzl.; F. 66—67°;  $\text{Kp}_{17}$  123°; ll. in den organischen Mitteln außer PAe. Man kann die (sauer reagierende) wss. Lsg. einige Zeit kochen, ohne daß Zers. stattfindet;  $\text{FeCl}_3$ -Rk. intensiv dunkelrot.

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich aus der wss. Lsg. der K-Verb. durch plötzliches Übersäuern der Ester in einer desmotropen Ketoform (wenigstens teilweise) ausfällen, die die Fe-Rk. nicht zeigt. Diese in wenigen Minuten u. mit kleinen Mengen ausführbare Desmotropierk. kann man in vielen anderen Fällen zum Nachweis der vorübergehenden Existenz labiler Formen benutzen, z. B. beim *Formylpropionester*, *Formylbernsteinsäureester*, *Formylphenyllessigester* etc. Auf Grund seines Verhaltens könnte man den freien, krystallisierten Propionitriloxalester auch formulieren:  $\text{CH}_3(\text{CN})\text{C}:\text{C}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ . — Ammoniumsalz des Propionitriloxalesters, durch Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in die äth. Lsg. des Esters; fast farblose Krystalle; kann aus wenig absol. A. durch Ä. gereinigt werden; F. ca. 113 bis 114°; zerfällt bei höherer Temp.; sll. in A., W., unl. in Ä., Bzl., Lg. — Cu-Verb.,  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N})_2$ , braun, sehr veränderlich; wird nach einiger Zeit grün, wobei Geruch nach Essigsäure u. HCN auftritt. Eine Spur von Säuredämpfen beschleunigt die Zers.; unter den Zersetzungsprodd. finden sich Oxalsäuremonoäthylester und oxalsaures Cu. — Beim Behandeln des Esters in A. mit HCl-Gas entsteht *Propionitriloxalsäure*(?), gelbe, rosettenförmig gruppierte, mkr. Kryställchen; F. 207—208°; l. in W. mit saurer Rk.; fast unl. in Bzl.; zeigt in A. rote Fe-Rk.

Mit 20%ig. KOH gekocht, spaltet sich der Ester unter  $\text{NH}_3$ -Entw. in Oxalsäure u. Propionsäure. Beim Eindampfen der K-Verb. mit W. entsteht an Stelle der Oxalsäure äthyloxalsaures K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOK}$ . — Sd. 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst unter B. von *Propionylameisensäure*; Ausbeute 59%; gelbliche Krystalle aus Bzl.; F. 151—152°. Früher, LIEBIGS Ann. 246. 333, wurde gefunden: farblose Blättchen aus verd. A.; F. 144—145° (Desmotropie?). — Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zers. sich der Propionyloxalester unter Verkohlen und Abspaltung von CO. — Durch Erwärmen mit verd. KOH auf 40° oder aus der K-Verb. durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und KOH (verd.) erhält man *Oxalpropionsäuremonamid*,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . — *Phenylhydrazon*,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , stark glänzende, farblose Blättchen aus sehr verd. A.; F. 171—172°; ll. in Eg. u. Aceton, zll. in (w.) A. und W., swl. in Ä., Chlf. und den KW-stoffen.  $\text{FeCl}_3$  färbt weder in A. noch in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  einen gelben, mit  $\text{AgNO}_3$  einen farblosen Nd., der bald dunkel wird; verd. NaOH spaltet Phenylhydrazin ab. — *Anilpropionitriloxalester* [Cyan-(3)-anil-(2)-buttersäureester],  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{C}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , durch Erwärmen von Propionyloxalester mit Anilin; gelblichweiße, flache, rhombenförmige Tafeln aus Ä. beim Verdunsten; F. 115—116°. — Bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Anilin entsteht *oxalsaures Anilin*; spießige Krystalle aus verd. A.; F. 161—162° unter Wasseraustritt.

*Oxim des Propionitriloxalesters* [Cyan-(3)-oximino-(2)-buttersäureester],  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus der K-Verb. des Esters u. salzsaurem Hydroxylamin in W.; farblose Prismen aus Bzl.; F. 104—105°; ll. in A., W., Ä. und Eg.; fast unl. in PAe. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{C}:\text{N}_2\cdot\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; etwas gelbliche Krystalltäfeln von rhombischem Umriß aus verd. A.; F. 124 bis 126°. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l. mit gelber, bald lebhaft rot werdender Farbe; die Lsg. wird durch wenig  $\text{FeCl}_3$  oder Kaliumdichromat tief rotviolett. Durch sd. Eg. wird das Phenylhydrazon nicht verändert; erhitzt man auf 200°, so entsteht eine Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ , fast farblose Krystallblättchen aus Ä. beim Eindunsten; F. 109 bis 111°; die Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist, auch in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$ , bezw.  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ , farblos;

läßt sich durch NaOH zu einer bei 166—167° schm. S. verseifen. Vielleicht liegt eine Umlagerung in folgendem Sinne vor:



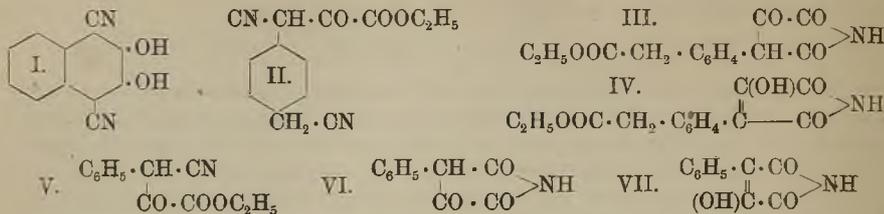
Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Propionitriloxalester in A. bildet sich das *Hydrazonhydrazid des Propionitriloxalesters*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{C}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ; prismatische Kryställchen aus absol. A.; schm. bei 190—192° zu einer schaumigen M., bei etwas höherer Temp. klar; zll. in A., Eg., W., swl. in Ä., Bzl., Chlf.

Brom substituiert leicht ein H-Atom des Propionitriloxalesters; in Ggw. von Feuchtigkeit entsteht die Verb.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$ , wahrscheinlich *Brompropionamidoxalester*,  $\text{CH}_3(\text{NH}_2 \cdot \text{CO})\text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; farblose, lange, dünne Prismen aus Äther; F. 134—135°. Gibt mit Phenylhydrazin ein krystallisierendes Derivat. —  $\beta, \beta, \beta$ -*Cyanmethylläthylbrenztraubensäureester* [Äthylester der Cyan-(3)-methyl-(3)-pentanon-(2)-säure-(1)],  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , durch mehrtägiges Kochen der K-Verb. des Propioniloxalesters mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  in A.; farbloses, fast geruchloses Öl; Kp.<sub>24</sub> 130°. Zerfällt beim Kochen mit KOH in Oxalsäure und *Methyläthyllessigsäure*, reagiert mit Phenylhydrazin; durch Einw. h. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht *Methyläthylbrenztraubensäure*, die als *Phenylhydrazon* isoliert wurde; gelbliche Nadelchen aus Bzl. + PAe.; F. 132—133° (MEBUS: 130°). — Läßt man Phenyl Diazoniumchlorid auf Kaliumpropionitriloxalester + Na-Acetat einwirken, so erhält man das *Phenylhydrazon des Acetylcyanids*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ ; schwach gelbliche, blätterige Kryställchen aus Bzl.; F. 150—151°. — Durch Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid in Ä. auf die wss. Lösung der K-Verb. entsteht das *p-Nitrobenzoylderivat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3(\text{CN})\text{C}(\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$ ; Blättchen aus sehr verd. A.; F. 83—84°; ll. in organischen Mitteln, außer PAe. und Lg. Wird durch h. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gespalten in p-Nitrobenzoesäure und *Propionylameisensäure*; beim Erhitzen mit wss.  $\text{NH}_3$  scheidet sich p-Nitrobenzamid aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1825—36. 25/6. [6/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

**Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf**, *Kondensation von Oxalester mit o- und p-Xylylencyanid*. (S. 217.) Bei der Darst. des o- u. p-Xylylencyanids entstehen als krystallisationshindernde Nebenprodd. die *Xylylendiäthyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . o-Derivat, farbl., angenehm riechendes Öl; Kp.<sub>735</sub> 246—248°. — Das p-Derivat entsteht in quantitativer Ausbeute beim Kochen von p-Xylylenbromid mit K-Äthylat in A., als Nebenprod. beim Erhitzen mit KCN in verd. A.; angenehm riechende Fl.; Kp.<sub>734</sub> 251—252°. — Geht beim Kochen mit konz. HCl in *p-Xylylenchlorid* über; glänzende Blättchen aus A.; F. 98—99°. — Die B. der Äther bei der Darst. der Cyanide kann man vermeiden, wenn man die Einw. des KCN rasch verlaufen läßt. — Durch *Kondensation* von o-Xylylencyanid mit Oxalester in Ggw. von *Natriumäthylat* gelangt man zum *2,3-Dioxy-1,4-dicyannaphthalin* (I.); fast farblose Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  aus 1 A. + 2 W. oder aus Eg.; wird beim Erhitzen gelb; F. 278—279°; verliert im Exsiccator das Krystallwasser und schm. dann bei 290—291° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung.

Die Farbnuance der  $\text{FeCl}_3$ -Rk. hängt ab von dem Verhältnis der Dicyandioxynaphthalinmenge zur Menge des zugesetzten  $\text{FeCl}_3$ ; sehr wenig  $\text{FeCl}_3$  ruft rotviolette Färbung hervor, eine größere Menge ein tintiges Dunkelblau; die blaue Lsg. wird durch Zusatz von Dicyandioxynaphthalin wieder rotviolett. — Aus p-Xylylencyanin in Bzl. u. Oxalester + Na-Äthylat in Ä. entsteht *p-Xylylencyanidmonooxalester* (II.); glänzende, flachblättrige Nadeln aus 1 A. + 2 W.; F. 135—136°; gibt eine schwarz-

grüne  $\text{FeCl}_3$ -Rk. und eine braune Cu-Verbindung. Spaltet sich mit KOH in sd. A. in K-Oxalat und p-Xylylencyanid. — Bei längerem Kochen mit 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Entw. p-Phenylenessigsäurebrenztraubensäure(?),  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ ; gelber, flockiger Nd.; F. 199—200° unter vorherigem Sintern; fast



unl. in Eg., Bzl., Chlf.;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. intensiv dunkelgrün. — Mit Benzoylchlorid und Pyridin gibt der p-Xylylencyanidoxalester ein *Benzoat*; kleine Prismen aus wenig A.; F. 99—101°; zeigt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. — Durch Einw. von HCl auf den Ester in A. + 2 Mol. W. bildet sich p-Phenylenessigsäureoxalessigsäureimid (III.), bezw. p-Phenylenessigsäurehydroxymaleinimid (IV.); gelbe Blättchen aus h. W.; schm. bei 180—181° zu einer trüben Fl.; schmutzgrüne  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; ll. in Aceton, A.; wl. in W. Soda löst tiefgelb unter  $\text{CO}_2$ -Entw. Aus sehr konz. Lsgg. scheidet sich ein lebhaft rotes Na-Salz ab. — In analoger Weise liefert Phenylcyanbrenztraubensäureester (V.) in A. + 1 Mol. W. durch Einw. von HCl Phenylhydroxymaleinimid (VI., bezw. VII.); gelbe Blättchen vom F. 215—218°; die alkoh. Lsg. wird mit  $\text{FeCl}_3$  grün; bildet gleichfalls ein leuchtend rotes Na-Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1837—42. 25/6. [9/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

**O. Billeter**, *Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäureester*. Experimentell im wesentlichen von H. Berthoud bearbeitet. (Vgl. DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 876; C. 1910. I. 2076.) Das Dimethylxanthogenamid,  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , entstanden durch Einw. von Dimethylthiocarbaminchlorid auf in Chlf. des Handels enthaltenen A., raucht ebenso wie seine nächsten Homologen in kleinsten Mengen an der Luft, unter Phosphorescenz und Verbreitung eines eigentümlichen Geruches, welcher an den bei der Autoxydation des Phosphors auftretenden erinnert. In geschlossenen Gefäßen und bei Ausschluß alkal. reagierender Stoffe hört die Erscheinung bald auf und wird in reinem O von Atmosphärendruck in Ggw. von Hydroxylionen (MgO, Kalk, Natron, Soda) am intensivsten. Mit  $\text{NH}_3$  tritt sie nur vorübergehend auf. Bei höherem Druck ist die Einw. fast gleich Null.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Ozon ließen sich nicht nachweisen. Unter günstigen Bedingungen schreitet der Prozeß bis zum vollständigen Verbrauch der angewandten Substanz fort, in geschlossenen Behältern hört die Erscheinung vor dem völligen Verschwinden des autoxydablen Stoffes auf und beginnt bei O-Zutritt von neuem. Die Geschwindigkeit der O-Absorption bleibt bei konstantem O-Druck und gleichmäßigem Schütteln konstant bis gegen das Ende der Operation, wo sie plötzlich abnimmt und dann ein etwa 100mal schwächeres Tempo annimmt. — Die Autoxydation erfolgt in der Hauptsache nach:



statt des hypothetischen Schwefelmonoxyds entsteht das Salz desselben, Thiosulfat. Urethan und SO sind zweifellos als Zerfallsprodd. eines labilen Superoxyds des Thiourethans aufzufassen. Es wird indes stets mehr als 1 Mol. O aufgenommen. Der Überschuß dient ausschließlich der B. höherer Oxydationsstufen des S (Sulfat und Sulfit). Die zweifellos durch Oxydation von nascierendem SO entstehende

Schwefeldioxydstufe findet sich zum größten Teil nicht als Sulfit vor, sondern in Gestalt einer Säure von der Formel  $H_2S_5O_5$ , die als ein gemischtes Anhydrid der Thioschwefelsäure und der schwefligen S. aufgefaßt werden kann, und deren Na-Salz in Krystallen der Zus.  $Na_2S_5O_5 \cdot 10H_2O$  isoliert wurde. Jodlsg. oxydiert das Salz zu Trithionat;  $K_2S_5$  führt es in Thiosulfat,  $Na_2S_2O_3$ , über.

Nachstehende Thiourethane wurden dargestellt, entweder aus Dialkylthiocarbaminchlorid u. Na-Alkoholat, oder vorteilhafter aus Xanthogensäureester und Dialkylamin: *Methyl-N-dimethylthiocarbamat*,  $CS(OCH_3)N(CH_3)_2$ ; farblose Fl.; Kp.<sub>10</sub> 68,2°; F. 3,2°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,0773. — *Äthylester (Dimethylxanthogenamid)*,  $CS(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ ; farblose Fl.; Kp.<sub>10</sub> 82,6°; F. 14,3°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,0343. — *Propylester*; farblose Fl.; Kp.<sub>12</sub> 96,5—97,5°; erstarrt nicht bei -20°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,0160. — *Isobutylester*; weiße, undurchsichtige Krystalle; F. 23,3°. — *Isoamylester*; farblose Fl., Kp.<sub>10</sub> 119—119,5°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9688. — *Methyl-N-diäthylthiocarbamat*,  $CS(OCH_3)N(C_2H_5)_2$ ; farblose Fl.; Kp.<sub>10</sub> 105,2 bis 105,6°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,0078. — Die ersten sehr stark rauchenden Verb. zeigen den eigentümlichen Geruch der Autoxydation; die übrigen, die um so schwächer reagieren, je größer das Mol.-Gew. ist, riechen angenehm ätherisch. — Von den Verb.  $CS(OC_2H_5)N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ ;  $CS(OC_2H_5) \cdot NH_2$ ;  $CS(OC_2H_5)_2$ ;  $CS[N(CH_3)_2]_2$  wurde keine O-Absorption beobachtet. — *Tetramethylthioharstoff*; aus Thiophosgen u. Dimethylamin; farblose Krystalle; F. 73,8°; ll. in W. u. A.; wl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1853—57. 25/6. [6/6.] Neuchâtel. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

**Fr. Reis**, *Chemische Versuche mit Calciumcyanamid und mit einigen daraus hergestellten Verbindungen*. Zur Darst. von vollkommen reinem Cyanamid aus Kalkstickstoff, der frei von Teerölen sein muß, versetzt man 100 g mit  $\frac{1}{2}$  l W., fällt den Kalk unter Schütteln und Kühlen mit der berechneten Menge Oxalsäure, schüttelt noch 2 Std., dampft das Filtrat im Vakuum ein u. krystallisiert zweimal an Ä. um. Ausbeute 75—80%.

Nach Verss. mit Kalkstickstoff- und Cyanamidlsgg., bei denen die Best. von Cyanamid u. Dicyandiamid nach einem noch nicht veröffentlichten Verf. von CARO erfolgte (Ausfällen des Cyanamids aus ammoniakalischer Silberacetatlsg., Fällen des Ag-Salzes des Dicyandiamids aus dem Filtrat mit KOH u. Best. des N in beiden Ndd.), wird das Cyanamid beim Stehen in alkal. Lsg. zersetzt, dagegen nicht unter der Einw. schwacher SS. ( $CO_2$  u. Essigsäure). DEVARDasche Legierung reduziert kräftig zu  $NH_3$ . Dicyandiamid wird erst bei Temp. über 65° in Ggw. von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien u. alkal. Erden gebildet. Bei der Umsetzung des Cyanamids im Boden (Ackererde) sind Mikroorganismen anscheinend nur in geringem Grade beteiligt, der Hauptsache nach findet chemische Umwandlung durch gewisse Bodenbestandteile statt. Hierbei wirkt besonders Eisenoxyd u. Eisenoxydhydrat, unter dessen Einfluß auf noch nicht ermittelte Weise Harnstoff gebildet wird. Mit Fe geht Cyanamid keine Verb. ein. Die B. von Dicyandiamid im Boden ist nicht zu befürchten. (Vgl. nachsteh. Ref.) (Biochem. Ztschr. 25. 460—76. [2/3.] Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

**Fr. Reis**, *Physiologische Versuche mit Calciumcyanamid und einigen daraus hergestellten Verbindungen*. Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyandiamidin- und Diguamidsulfat wurden in Lsgg., die 0,1% N in Form dieser Verb. enthielten, nur von gewissen Mikroorganismen verwertet. Bestimmte Pilze u. Bakterien sind befähigt, sich allmählich an das Gift zu gewöhnen.

Bei Vegetationsverss. mit höheren Pflanzen auf Quarzsand machte sich die Giftwrkg. der genannten Verb. deutlich bemerkbar, wenn sie vor der Aussaat der Samen in den Boden gebracht waren und den Pflanzen keine andere N-Nahrung geboten wurde. Wurden die Verb. an bereits im Wachstum begriffenen Pflanzen

gegeben, so konnte Dicyandiamidsulfat in beschränktem Grade zur N-Ernährung benutzt werden, während Dicyandiamid und Diguandisulfat nicht verwendbar waren, aber auch keinen sichtbaren Nachteil äußerten, wenn andere assimilierbare N-Verbb. zur Verfügung standen.

Auf die *Keimung der Samen* wirkten Dicyandiamid, Diguandid- und Dicyandiamidsulfat gleich schädlich, die beiden letzteren wahrscheinlich wegen der starken S. Cyanamid vernichtete überhaupt die Keimung der Samen.

Wenn der Kalkstickstoff dennoch ein gutes Düngemittel ist, muß er im Boden eine Umwandlung in absorbierbare Pflanzennahrung erfahren. (Vgl. vorsteh. Ref. und den Auszug von STUTZER u. REIS, Journ. f. Landw. 58. 65—76.) (Biochem. Ztschr. 25. 477—93. [2/3.] Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

**B. Menschutkin**, *Über Verbindungen des Antimontrichlorids und Antimontribromids mit Benzol*. (Vgl. S. 143 u. 154.) Unter den vom Vf. untersuchten zahlreichen Systemen aus anorganischen Salzen ( $MgBr_2$ ,  $MgJ_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ) und aromatischen KW-stoffen gab es kein einziges, für welches B. einer Molekularverb. zwischen den betreffenden Komponenten konstatiert werden konnte. Auch die vielfach beschriebenen u. zitierten Molekularverb. aromatischer KW-stoffe mit Halogensalzen des Aluminiums erwiesen sich nicht existenzfähig in den untersuchten Temperaturintervallen. Da ähnliche Additionsverb. des  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  mit aromatischen KW-stoffen mehrfach beschrieben wurden, so hatte Vf. diese Systeme einer eingehenden thermometrischen Unters. unterworfen. Dabei hatte sich herausgestellt, daß tatsächlich  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  mit Bzl. Additionsverb. von der Zus.  $2SbCl_3 \cdot C_6H_6$  u.  $2SbBr_3 \cdot C_6H_6$  eingeht. Die betreffenden thermometrischen Unters. hatte Vf. nach der bekannten ALEXEJEWSCHEN Methode ausgeführt, außerdem aber die Zus. der isolierten Additionsverb. noch analytisch, durch Best. des Volumens des aus ihnen mittels der 20%ig. Salzsäure abgeschiedenen Bzl. festgestellt.

Für das System  $SbCl_3$  und Benzol erhielt Vf. folgende Erstarrungstemp. und eutektische Haltepunkte:

Mol.-% $SbCl_3$	. .	0	2,6	7,1	10,1	13,1	16,8	21,4	27,2	34,7
Erstarr.-Temp.	. .	5,6°	4°	1°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Eutekt. Haltepunkte	—	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°
Mol.-% $SbCl_3$	. .	45,2	58,7	66,6	73,4	78,5	83,3	89,3	94,2	100
Erstarr.-Temp.	. .	70°	77,5°	79°	77,5°	75°	70°	62°	67,5°	73°
Eutekt. Haltepunkte		1°	1°	—	62°	62°	62°	62°	62°	—

Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems weist zwei Eutektika bei  $+1^\circ$  und Zus.  $SbCl_3 \cdot 13C_6H_6$  und bei  $62^\circ$  und Zus.  $SbCl_3 \cdot 0,12C_6H_6$  auf, dazwischen ein Distektikum bei  $79^\circ$ , dem F. der Additionsverb.  $2SbCl_3 \cdot C_6H_6$ , die in rhombischen, sehr hygroskopischen Tafeln krystallisiert. Dieser Molekularverb. wurden von W. SMITH und DAVIS (Journ. Chem. Soc. London 41. 411; C. 82. 802) und von ROSENHEIM u. STELLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3383; C. 1901. II. 1207) irrtümlich die Formeln  $3SbCl_3 \cdot 2C_6H_6$ , bzw.  $3SbCl_3 \cdot C_6H_6$  zugeschrieben. — Das System  $SbBr_3$  und Benzol wies folgende Erstarrungstemp. auf:

Mol.-% $SbBr_3$	. .	0	1,9	3,0	4,3	6,0	8,6	12,1	17,1	24,9
Erstarr.-Temp.	. .	5,6°	4,5°	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°
Eutekt. Haltepunkte	—	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°	4,5°
Mol.-% $SbBr_3$	. .	38,4	58,1	66,6	73,7	76,7	84,9	91,4	94,8	100
Erstarr.-Temp.	. .	85°	91,5°	92,5°	91,5°	90°	85°	90°	92°	94°
Eutekt. Haltepunkte		4,5°	4,5°	—	85°	85°	85°	85°	85°	—

In seinem Erstarrungsdiagramm treten zwei Eutektika auf, und zwar bei 4,5° und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 51,6\text{C}_6\text{H}_6$  und bei 85° und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 0,18\text{C}_6\text{H}_6$ , dazwischen das Distektikum bei 92,5°, dem F. der Additionsverb.  $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , die in zerfließlichen rhomboedrischen Formen krystallisierte. (Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 13. 263—75. März. Petersburg. Polytechnikum. Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

**B. Menschutkin, Untersuchung von Systemen aus substituierten Benzolen mit Antimontrichlorid und Antimontribromid. I.  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und halogensubstituierte Benzole.** Angesichts der großen chemischen Unterschiede, die verschiedene Benzolderivate dem Bzl. gegenüber aufweisen, war es interessant, das Verhalten dieser Derivate gegen die Halogenverb. des Antimons festzustellen. Zu dem Zwecke hatte Vf. Systeme aus Halogen- und Nitroderivaten des Bzl. mit Antimontrichlorid und Tribromid thermometrisch untersucht, und zwar folgende:

Das System  $\text{SbCl}_3$  und Chlorbenzol. Für dasselbe wurden folgende Erstarrungstemp. ermittelt:

Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	0	2,2	3,6	6,0	9,0	11,6	14,4	19,4	41,1
Erstarr.-Temp.		-45,2°	-47°	-40°	-30°	-20°	-15°	-10°	-5°	+4°
Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	28,1	32,5	38,7	47,1	56,2	66,6	78,7	94,3	100,0
Erstarr.-Temp.		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	73°.

Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems besteht aus drei Kurvenzweigen, die einen eutektischen Punkt bei -47° und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 44,5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  und einen Umwandlungspunkt bei 0° u. Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 2,56\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  aufweisen. Beide Komponenten des Systems bilden eine *Additionsverb.*,  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , die in langen Nadeln krystallisiert und bei 0° zersetzt wird. Ihr F. liegt bei 4,5°. — Das System  $\text{SbCl}_3$  und Brombenzol zeigte folgende Erstarrungstemp.:

Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	0	3,4	6,4	4,8	7,6	10,7	14,1	17,8
Erstarr.-Temp.		-31°	-32,5°	-35°	-30°	-25°	-20°	-15°	-10°
Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	21,7	26,6	31,8	37,1	41,9	50,0	31,8	36,4
Erstarr.-Temp.		-5°	0°	3°	5°	6°	7,0°	3°	10°
Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	43,2	50,8	59,2	68,8	80,6	87,2	95,0	100,0
Erstarr.-Temp.		20°	30°	40°	50°	60°	65°	70°	73°.

Sein Erstarrungsdiagramm, analog dem vorhergehenden, wies ein Eutektikum bei -32,5° und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 28,4\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und bei 3° und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 1,48\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  einen Umwandlungspunkt der *Additionsverb.*  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  auf, die in Nadeln krystallisiert und in Abwesenheit von überschüssigem  $\text{SbBr}_3$  bei +6,5° schmilzt. Impfen mit  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  löst die Krystallisation von  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  aus; beide *Additionsverb.* sind also isomorph. — Das System  $\text{SbCl}_3$  und Jodbenzol wies folgende Erstarrungstemp. auf:

Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	0	2,4	11,7	20,8	27,2	10,7	16,4	24,7
Erstarr.-Temp.		-28,6°	-30°	-35°	-40°	-45°	-39,5°	-25°	-15°
Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	39,1	47,2	28,4	30,9	33,9	37,2	40,7	44,5
Erstarr.-Temp.		-5°	-3°	-45°	-35°	-25°	-15°	-5°	+5°
Mol.-%	$\text{SbCl}_3$	48,7	53,9	60,1	67,5	76,2	87,4	95,0	100,0
Erstarr.-Temp.		15°	25°	35°	45°	55°	65°	70°	73°.

Sein Erstarrungsdiagramm ähnelt im allgemeinen denjenigen vorhergehender Systeme, unterscheidet sich aber von ihnen wesentlich dadurch, daß die *Additions-*

verb.  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  nur ausnahmsweise zur Ausscheidung gelangt. Ohne Anwendung von Impfung mit fertigen Krystallen dieser Additionsverb. erhält man ein Erstarrungsdiagramm, bestehend aus zwei Kurven, die sich im eutektischen Punkte bei  $-45^\circ$  und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 2,62 \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  schneiden. Mit Impfung resultiert ein Erstarrungsdiagramm, bestehend aus drei Kurvenzweigen mit einem Eutektikum bei  $-34,5^\circ$  und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 8,37 \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  und einem Umwandlungspunkt bei  $-4,2^\circ$  und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 1,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . Die metastabile Additionsverb.  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ , die lange Nadeln bildet, schmilzt gegen  $-2^\circ$ .

Das System  $\text{SbBr}_3$  und Chlorbenzol zeigte folgende Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$	0	1,7	2,2	3,2	4,3	5,6	7,2	9,2	11,8
Erstarr.-Temp.	$-45,2^\circ$	$-47^\circ$	$-40^\circ$	$-30^\circ$	$-20^\circ$	$-10^\circ$	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$
Mol.-% $\text{SbBr}_3$	15,4	20,8	28,1	37,6	50,0	66,6	89,6	100,0	
Erstarr.-Temp.	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$94^\circ$	

Sein Erstarrungsdiagramm besteht aus zwei Kurvenzweigen, die sich im Eutektikum bei  $-47^\circ$  und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 58 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  schneiden. — Für das System  $\text{SbBr}_3$  und Brombenzol wurden folgende Erstarrungstemp. ermittelt:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$	0	2,6	4,4	6,9	9,9	13,4	17,4	22,2
Erstarr.-Temp.	$-31^\circ$	$-32^\circ$	$-25^\circ$	$-15^\circ$	$-5^\circ$	$+5^\circ$	$15^\circ$	$25^\circ$
Mol.-% $\text{SbBr}_3$	29,7	34,4	42,6	52,6	65,2	81,1	90,0	100,0
Erstarr.-Temp.	$35^\circ$	$45^\circ$	$55^\circ$	$65^\circ$	$75^\circ$	$85^\circ$	$90^\circ$	$94^\circ$

Auch dessen Erstarrungsdiagramm bestand aus zwei Kurven, die sich im Eutektikum bei  $-32^\circ$  und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 37,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  trafen. — Das System  $\text{SbBr}_3$  und Jodbenzol wies folgende Erstarrungstemp. auf:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$	0	4,0	8,7	13,5	17,5	21,7	26,3	31,5
Erstarr.-Temp.	$-28,6^\circ$	$-30,3^\circ$	$-32^\circ$	$-20^\circ$	$-10^\circ$	$0^\circ$	$+10^\circ$	$20^\circ$
Mol.-% $\text{SbBr}_3$	37,3	43,7	50,7	58,5	67,0	78,2	91,9	100,0
Erstarr.-Temp.	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$94^\circ$

Sein Erstarrungsdiagramm besteht, ebenso wie der beiden vorhergehenden Systeme, aus zwei Kurven, die einander in dem Eutektikum bei  $-32^\circ$  und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 10,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  treffen.

In den betrachteten Systemen zeigte nur Antimontrichlorid eine Tendenz zur B. von Molekularverb. Sein Bestreben aber, mit halogensubstituierten Benzolen Additionsverb. einzugehen, nahm mit steigendem At.-Gew. der substituierenden Halogenatome regelmäßig ab.

Weiter wurden noch vier Systeme mit bisubstituierten Benzolen untersucht, und zwar erhielt Vf. für das System  $\text{SbCl}_3$  u. *p*-Dichlorbenzol folgende Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbCl}_3$	0	6,3	15,5	28,0	29,5	37,5
Erstarr.-Temp.	$54,5^\circ$	$50^\circ$	$45^\circ$	$40^\circ$	$39,5^\circ$	$45^\circ$
Mol.-% $\text{SbCl}_3$	46,4	56,0	66,5	78,1	91,1	100,0
Erstarr.-Temp.	$50^\circ$	$55^\circ$	$60^\circ$	$65^\circ$	$70^\circ$	$73^\circ$

Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems bestand aus zwei Kurven, die einander in dem eutektischen Punkte bei  $39,5^\circ$  und der Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 2,4 \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  trafen. — Das System  $\text{SbCl}_3$  und *p*-Dibrombenzol wies folgende Erstarrungstemp. auf:

Mol.-% $\text{SbCl}_3$ . . . . .	0	5,9	15,8	25,7	35,7	45,4	53,8
Erstarr.-Temp. . . . .	88°	85°	80°	75°	70°	65°	60°
Mol.-% $\text{SbCl}_3$ . . . . .	57,9	64,9	72,5	79,8	87,1	95,2	100,0
Erstarr.-Temp. . . . .	55°	49,5°	55°	60°	65°	70°	73°.

Sein Erstarrungsdiagramm bestand ebenfalls aus zwei Kurven, die einander in dem Eutektikum bei 49,5° und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 0,54 \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  begegneten. — Ähnliche Verhältnisse wurden auch für die beiden übrigen Systeme erhalten, und zwar für das System  $\text{SbBr}_3$  und *p*-Dichlorbenzol beobachtete Vf. folgende Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . .	0	6,3	12,8	18,7	23,5	29,5
Erstarr.-Temp. . . . .	54,5°	51,5°	48,5°	55°	60°	65°
Mol.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . .	37,0	45,6	56,2	68,9	85,2	100,0
Erstarr.-Temp. . . . .	70°	75°	80°	85°	90°	94°

Für das System  $\text{SbBr}_3$  und *p*-Dibrombenzol die Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . .	0	6,8	18,0	29,5	41,5	52,0	59,1
Erstarr.-Temp. . . . .	88°	85°	80°	75°	70°	65°	70°
Mol.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . .	66,5	74,4	83,0	91,8	95,4	100,0	
Erstarr.-Temp. . . . .	75°	80°	85°	90°	92°	94°.	

Die Erstarrungsdiagramme dieser Systeme bestanden ebenfalls aus je zwei Kurven. Das Eutektikum des ersten lag bei 48,5° und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 6,8 \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , dasjenige des zweiten bei 65° und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 0,92 \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ . — Mit bisubstituierten Benzolen bildet also auch  $\text{SbCl}_3$  keine Molekularverb. (Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 13. 277—313. März. Petersburg. Polytechnikum. Sep. vom Vf.)

V. ZAWIDZKI.

**B. Menschutkin, Untersuchung von Systemen aus substituierten Benzolen mit Antimontrichlorid. II.  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und nitrierte Benzole.** In Fortsetzung der vorgehenden Mitteilung berichtet Vf. über Ergebnisse thermometrischer Unters. der Systeme aus  $\text{SbCl}_3$  u.  $\text{SbBr}_3$  mit Nitrobenzol und *m*-Dinitrobenzol. — Für das System  $\text{SbCl}_3$  und Nitrobenzol erhielt Vf. folgende Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbCl}_3$	0	7,0	12,1	16,5	20,3	23,5	26,2	25,2
Erstarr.-Temp.	+6°	+2°	-2°	-6°	-10°	-14°	-18°	-16,5°
Mol.-% $\text{SbCl}_3$	27,3	29,8	35,2	40,7	50,0	52,8	50,2	52,8
Erstarr.-Temp.	-13,5	-10,5°	-7,5°	-6,5°	-6°	-6,5°	-15°	-5°
Mol.-% $\text{SbCl}_3$	55,8	59,2	63,0	67,6	72,8	79,0	87,2	100,0
Erstarr.-Temp.	+5°	15°	25°	35°	45°	55°	65°	73°

Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems besteht aus drei Kurvenzweigen, von denen aber der mittlere, der das Existenzgebiet der festen Molekularverb.  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$  gegen die Schmelzen abgrenzt, nicht immer zum Vorschein kommt. Dies hängt damit zusammen, daß die Verb.  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$  eine sehr geringe Krystallisationsgeschwindigkeit besitzt und nur bei starken Unterkühlungen aus Schmelzen abgeschieden wird. Dementsprechend weist das Diagramm zwei Eutektika auf, das eine bei -16,5° u. Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , das andere bei -6,5° und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 0,9 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Dazwischen liegt ein sehr flaches Dystektikum bei -6°, dem F. der *Additionsverb.*  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , die in langen Nadeln krystallisiert. — Analog gestalten sich die Verhältnisse für das System  $\text{SbCl}_3$  und *m*-Dinitrobenzol für welches Vf. folgende Erstarrungstemp. angibt:

Mol.-% $\text{SbCl}_3$	0	14,3	25,3	33,8	45,6	49,8	57,0	59,9	62,2
Erstarr.-Temp.	90°	80°	70°	60°	40°	30°	10°	1°	-11°
Mol.-% $\text{SbCl}_3$	44,5	50,0	55,0	60,2	66,2	70,2	73,5	76,0	78,1
Erstarr.-Temp.	27,5°	28,5°	27,5°	25°	20°	15°	10°	5°	0°
Mol.-% $\text{SbCl}_3$	57,7	59,9	62,4	65,2	68,8	73,2	87,5	85,8	100,0
Erstarr.-Temp.	-10°	1°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	73°

Auch dieses System weist ein Erstarrungsdiagramm auf, das aus drei Kurvenzweigen besteht, aber der mittlere dieser Kurvenzweige, der der Additionsverb.  $\text{SbCl}_3 \cdot m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$  entspricht, ist metastabil und läßt sich nur ausnahmsweise realisieren. In der Regel bekommt man ein Erstarrungsdiagramm das nur aus zwei Kurvenzweigen besteht, die einander in dem Eutektikum bei  $-1^\circ$  und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 0,66 m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$  treffen. Werden die Schmelzen mit fertigen Krystallen der Additionsverb.  $\text{SbCl}_3 \cdot m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$  geimpft, dann resultiert ein dreiteiliges Erstarrungsdiagramm mit einem Eutektikum bei  $21^\circ$  und Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 0,53 m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  und einem zweiten (Umwandlungspunkt) bei  $28,5^\circ$  u. Zus.  $\text{SbCl}_3 \cdot 0,94 m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ . Die in rhombischen Krystallen auftretende Additionsverb.  $\text{SbCl}_3 \cdot m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  schmilzt bei  $28,5^\circ$  (?).

Für das System *SbBr<sub>3</sub> und Nitrobenzol* wurden folgende Erstarrungstemp. erhalten:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$	0	8,6	17,0	24,0	29,7	31,9	29,7	32,3	35,3
Erstarr.-Temp.	6°	1°	-4°	-9°	-15°	-17°	-15°	-5°	+5°
Mol.-% $\text{SbBr}_3$	38,8	42,8	47,4	52,8	59,1	66,4	74,9	86,0	100,0
Erstarr.-Temp.	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°	85°	94°

Sein Erstarrungsdiagramm setzt sich aus zwei Kurvenzweigen zusammen, die einander in dem Eutektikum bei  $-15^\circ$  und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 2,34 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  begegnen. — Analog erhielt Vf. für das System *SbBr<sub>3</sub> und m-Dinitrobenzol* nachstehende Erstarrungstemp.:

Mol.-% $\text{SbBr}_3$	0	8,1	16,2	24,2	31,8	38,5	44,3	49,1	53,0
Erstarr.-Temp.	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°
Mol.-% $\text{SbBr}_3$	54,4	56,1	58,8	62,2	66,2	70,8	81,7	94,2	100,0
Erstarr.-Temp.	47,5°	50°	55°	60°	65°	70°	80°	90°	94°

Auch dieses System wies ein zweiteiliges Erstarrungsdiagramm auf, dessen beide Kurvenzweige in dem Eutektikum bei  $47,5^\circ$  und Zus.  $\text{SbBr}_3 \cdot 0,84 m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  zusammenlaufen. — Von den beiden Halogenverb. des Antimons zeigte nur das  $\text{SbCl}_3$  eine ausgeprägte Tendenz zur B. von Additionsverb. nicht nur mit Halogenderivaten des Bzl., aber auch mit dessen Nitroderivaten. (Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 13. 411—28. März. Petersburg. Polytechnikum. Sep. vom Vf.)

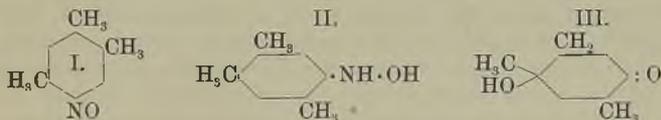
v. ZAWIDZKI.

**A. M. Comey**, *Der wahre Schmelzpunkt des Trinitrotoluols*. Der in den Werken von BEILSTEIN, RICHTER usw. für das *1,2,4,6-Trinitrotoluol* angegebene F.  $82^\circ$  ist nach Bestst. des Vfs. zu hoch; er liegt vielmehr, wie an den verschiedensten Präparaten ermittelt wurde, bei  $80,5\text{—}80,6^\circ$  (korr.). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 103. März 1910. [22/12. 1909.] E. J. DUPONT DE NEMOURS POWDER CO., Eastern Lab.)

HELLE.

**Eug. Bamberger**, *Über zwei polymere, starre Nitrosopseudocumole*. Nitrosopseudocumol,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} = \text{I}$ . existiert in zwei starren, in bezug auf Farbe, F. und

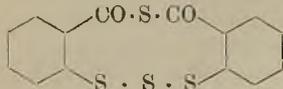
Löslichkeit verschiedenen Formen, einerseits in blaugrünen Blättchen oder durchsichtigen Tafeln, andererseits in farblosen Nadeln. Zur Darst. oxydiert man Pseudocumidin bei 0—5° mit neutralisierter CAROScher Lsg. und dest. mit Dampf. Farbloses Nitrosopseudocumol ist sl. in sd., zll. in k. A.; läßt man die h., tiefgrüne Lsg. unter kräftigem Reiben abkühlen, so krystallisieren weiße Nadelchen aus; erfolgt die Abkühlung ohne mechanische Störung, so scheiden sich bläulichgrüne, atlasglänzende Blättchen aus. Die grüne Form ist metastabil und geht mehr oder minder rasch in die farblose über. Man erhält sie auch durch Verflüssigung von farblosem Nitrosopseudocumol und rasche Abkühlung der Schmelze. F. der grünen Form 45—46° zu klarer, grüner Fl., der weißen Form 65°. Durch längeres Erwärmen der geschm. grünen Form auf 46° geht sie allmählich in Krystalle der weißen über. — Das blaugrüne Nitrosopseudocumol ist erheblich löslicher als das weiße; es wird von k. Gasolin sehr leicht mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen, während sich die weißen Krystalle nur spärlich mit blaßgrüner Farbe l.; beim Erwärmen mit wenig Gasolin gehen sie jedoch tiefgrün in Lsg. Drücken und Verreiben der grünen Blättchen beschleunigt ihre Umwandlung stark. Anderen, ebenfalls im starren Zustand grünen, aromatischen Nitrosokörpern, z. B. p-Nitrosophenetidin, Nitrosodimethylbenzol, p-Jodnitrosobenzol, scheint die Fähigkeit zur B. einer zweiten farblosen Modifikation abzugehen. Von p-Nitrosoacetanilid, das nach CAIN (Journ. Chem. Soc. London 93. I. 683; C. 1908. I. 2027) in einer grünen u. farblosen Form existiert, konnte Vf. niemals eine andere als die grüne Modifikation vom F. 179,5—180,5° erhalten.



Die direkte Reduktion des Nitrosopseudocumols zum Pseudocumylhydroxylamin ist schwierig; zweckmäßig oxydiert man mit 43%ig. HNO<sub>3</sub> bei 60—70° zu Nitropseudocumol u. reduziert dieses ähnlich wie p-Nitrotoluol. — *Pseudocumylhydroxylamin* = II., flache, farblose Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 103,5—104,5° (Vorbad 83°); swl. in PAe. und k. W., zwl. in k. A., ll. in h. W. und A. Zeigt die typischen Rkk. der Arylhydroxylamine gegen FEHLINGSche Lsg., FeCl<sub>3</sub>, Diazoniumsalze, Benzaldehyd etc. — Durch mehrtägige Einw. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (8 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100 cem W.) entsteht 3,4,6-Trimethylchinol = III.; F. 116—116,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1842—49. 25/6. [10/6.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.)  
HÖHN.

**O. Hinsberg,** *Über das Verhalten aromatischer Disulfide bei höherer Temperatur.* Nach BEILSTEINS Handbuch (III. Auflage Bd. II. 815) zerfällt *Phenyldisulfid* bei längerem Kochen in Monosulfid u. freien Schwefel. Diese Angabe beruht in ihrem zweiten Teil wahrscheinlich auf einem Irrtum, denn der Vf. erhielt, als er Phenyl-disulfid einige Stunden im geschlossenen Rohr auf etwa 280° erhitze, ein Gemisch von Phenylmonosulfid u. Phenyltrisulfid (letzteres in Form seiner Reduktionsprod. Phenylmercaptan u. H<sub>2</sub>S nachgewiesen), aber keine Spur von freiem Schwefel. In derselben Weise zerfällt  $\alpha$ -Naphthyl-disulfid im Rohr bei 280° in Monosulfid (F. 106—107°) u. in Trisulfid.  $\alpha$ -pp-Dithioacetanilid (F. 215°) geht bei 180° im Rohr zunächst in ein Gemisch der drei isomeren Dithioacetanilide vom F. 215°, 182° u. 122° über; bei 240—260° entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch, in welchem bisher nur pp-Thioacetanilid, CH<sub>3</sub>CO·NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH·COCH<sub>3</sub>, nachgewiesen werden konnte. — Dithiosalicylsäure gibt bei 280° ebenfalls das entsprechende Monosulfid, die o,o-Diphenylsulfiddicarbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S = HO<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·

CO<sub>2</sub>H; Nadeln, F. 230—231°; swl. in Chlf.; zeigt in konz. schwefelsaurer Lsg. eine außerordentlich starke, gelbgrüne Fluorescenz; *Methylester*; weiße, gestreckte Blättchen (aus verd. A.); F. 81—82°. Die neben dieser S. zu erwartende *Trithiosalicylsäure* wurde in Form ihres *Thioanhydrids*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Formel nebenstehend) isoliert; zum Unterschied von Diphenylsulfiddicarbonsäure l. in Chlf.; hellgelbe, o-nitrophenolähnlich riechende Nadeln (aus verd. A.); F. 75 bis 76°; unl. in Sodalng. und NaOH; vollständig l. nach 10 Minuten langem Kochen mit 10%ig.

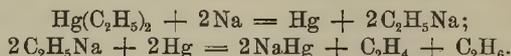


NaOH unter Aufspaltung zur wl. *Trithiosalicylsäure* (F. ca. 300°); sie gibt mit Eg., Zn und konz. HCl unter H<sub>2</sub>S-Entw. farblose Thiosalicylsäure. — Der *Dithiosalicylsäuredimethylester* liefert bei 260—280° ebenfalls in h. Chlf. swl. Diphenylsulfiddicarbonsäure, resp. deren Dimethylester, aber keine erheblichen Mengen von Trithiosalicylsäurederivaten. Dagegen tritt eine Wanderung der Methylgruppe ein, was zur B. von in h. Chlf. ll. *Methylthiosalicylsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H, führt.

Die einfachen aromatischen Disulfide zerfallen demnach im geschlossenen Rohr bei 240—280° glatt in Monosulfid und Trisulfid. Bei komplizierter zusammengesetzten Disulfiden wird diese auf der Wanderung eines S-Atoms beruhende Rk. durch Rkk. anderer Art gestört u. unter Umständen in den Hintergrund gedrängt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1874—79. 25/6. [11/6.] Freiburg i/Br.) BLOCH.

**A. Korczyński**, *Über einige Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Nitrophenolsalze*. Vf. verfolgt weiter die von ihm (Journ. de Chim. physique 7. 575; C. 1908. II. 2009; 1909. II. 805; 1910. I. 1007) nachgewiesene Analogie zwischen der Farbe von Nitrophenolsalzen und der Tendenz der Nitrophenole, mit Ammoniak anormale Salze zu bilden, welche darin besteht, daß Nitrophenole die gelbe Salze bilden zugleich eine Tendenz zur B. anormaler Ammoniumsalze aufweisen. — Unter anderem hatte er Ammoniumsalze folgender Nitrophenole dargestellt, und zwar für *3-Nitro-5-jod-2-kresol* bei Zimmertemp. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>J(NO<sub>2</sub>)(OH), 2NH<sub>3</sub>; bei —15° C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>J(NO<sub>2</sub>)(OH), 2NH<sub>3</sub>; — für *2,4-Dibrom-6-nitrophenol* bei —15° C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)(OH)  $\left\langle \begin{matrix} \text{N}_2\text{C}_4\text{H}_8 \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \right.$ ; — für *4-Chlor-6-jod-2-nitrophenol*; F. 95°, bei —15° C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ClJ(NO<sub>2</sub>)(OH), 2NH<sub>3</sub> und für *4-Brom-6-jod-2-nitrophenol* bei —15° C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>BrJ(NO<sub>2</sub>)(OH), 2NH<sub>3</sub>. (Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband 461—68. 10/7. Krakau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

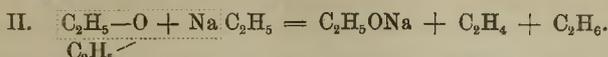
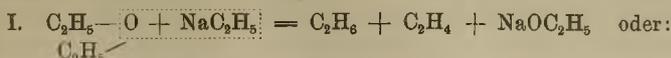
**Paul Schorigin**, *Über die Natriumalkyle und über ihre Reaktion mit den Äthern*. Anschließend an frühere Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2723; C. 1908. II. 1355) hat Vf. die *Zers. von Natriumäthyl in der Wärme* untersucht. Es wurde das Gesamtvolumen der dabei entstehenden Gase gemessen und das Gasgemisch nach den üblichen Methoden analysiert. Bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit waren *Äthan* u. *Äthylen* in annähernd gleichem Volumen vorhanden:



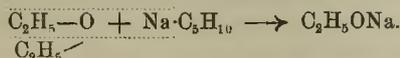
Sind Spuren Feuchtigkeit zugegen, so ändert sich dieses Verhältnis, denn W. reagiert mit Natriumäthyl unter Äthanbildung. — Bei *Einw. von Na auf Quecksilberdiäthyl* in einer Lsg. von trockenem PAe. oder Hexan beobachtet man die B. von schwarzen, selbstentzündlichen Krusten auf dem Na, offenbar ein Gemisch von Na-Äthyl und Na-Amalgam. Verwendet man an Stelle von PAe. absol. Äther, so verläuft die Rk. ganz anders; es entsteht Natriumalkoholat:



Diese Rk. könnte verlaufen nach:

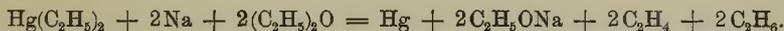


Durch Unters. der Einw. von *Natriumisoamyl* auf Ä. konnte festgestellt werden, daß Gleichung II. maßgebend ist; es ließ sich hierbei Äthylalkohol isolieren:



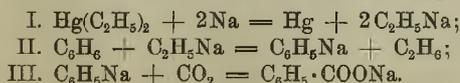
Aus Natriumäthyl und *Phenetol* erhält man Phenol, wodurch gleichfalls diese Auffassung bestätigt wird; in analoger Weise reagiert Natriumäthyl u. *Anisol*. — Die Rk. zeigt, daß Na-Alkyle den Organomagnesiumverbb. an Reaktionsfähigkeit überlegen sind.

Der App., in welchem die Zers. des Natriumäthyls vorgenommen wurde, wird im Original eingehend beschrieben, desgl. die Arbeitsweise. Die entweichenden Gase passieren zunächst einen Rückflußkühler, dann zwei auf  $-80^\circ$  abgekühlte U-Rohre u. werden in einem Gasometer von 4 l Inhalt aufgefangen (Sperrfl.: 350 g NaCl u. 100 g KOH in 1 l W.). Erwärmt man das im Kolben befindliche Na und  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf  $100^\circ$ , so beginnt eine heftige Gasentw., die nach allmählichem Erhitzen auf  $170^\circ$  aufhört; schließlich treibt man die Gase mit trockenem  $\text{CO}_2$  in den Gasometer. Das Vorliegen von Äthylen wurde durch die Darst. von Äthylenbromid erwiesen; Äthan identifizierte man durch Explosion mit  $\text{O}_2$  und Behandeln mit KOH. Ein Gehalt von 3–5%  $\text{H}_2$  ist auf Feuchtigkeit zurückzuführen:  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ . — In den U-Rohren kondensierte sich nichts, was gegen die Anwesenheit von Butan spricht. — Fängt man die durch  $\text{CO}_2$  aus dem App. gedrückten Gase gesondert auf, so enthält das Gas im ersten Gasometer mehr Äthan als Äthylen, während im zweiten das Umgekehrte der Fall ist. Vielleicht bildet Äthylen mit einem der Reaktionsprod., bezw. Reaktionskomponenten eine Lsg. oder ein labiles Additionsprod., das bei höherer Temp. zerfällt. — Der bei der Rk. zwischen Natriumäthyl und Ä. in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre auftretende A. (Beschreibung von App. u. Arbeitsweise s. Original) wurde als p-Nitrobenzoesäureester identifiziert. Bei der Rk. entwickelt sich doppelt so viel Gas wie bei der Zers. von Na-Äthyl:



Für die Unters. der Rk. von Natriumisoamyl und Ä. wurde dieselbe Versuchsanordnung benutzt. — Durch Einw. von Na,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und *Phenetol* in Hexan (bei  $80$ – $140^\circ$ ) wurde Phenol erhalten, identifiziert durch den Benzoesäureester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1931–38. 9/7. [30/5.] Moskau. Chem. Lab. der Kais. Techn. Hochschule.) JOST.

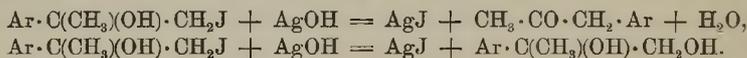
Paul Schorigin, *Neue Synthese aromatischer Carbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen*. II. Mitteilung. (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2723; C. 1908. II. 1354.) Durch Einw. von  $\text{CO}_2$  auf Natrium, *Quecksilberdiäthyl*, bezw.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Bzl. entsteht *Benzoesäure*; durch Unters. der gasförmigen Rk.-Prodd. (App. siehe vorstehendes Ref.) hat sich beweisen lassen, daß die Rk. folgendermaßen verläuft:



Während bei der Zers. von Natriumäthyl ein Gasgemisch entsteht, welches Äthan und Äthylen zu gleichen Volumina enthält, wird in Ggw. von Bzl. ein Überschuß Äthan gebildet. — Benzoessäure erhält man auch bei Verwendung von Kalium- statt Natriumäthyl. Lithium dagegen ist für die Rk. nicht zu verwenden. Das  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  kann man durch Quecksilberdiisooamyl ersetzen; *Natriumisooamyl* ist also zum doppelten Umtausch mit Bzl. ebenfalls fähig. Außer auf mehrere Benzolhomologe hat Vf. die Synthese auch auf das Thiophen angewendet u.  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure in 35—40% Ausbeute erhalten. Bei den Carbonsäuresynthesen hat sich die Regelmäßigkeit gezeigt, daß die Carboxylgruppe stets in eine solche Stelle eintritt, daß die entstehende S. den niedrigsten F. im Vergleich mit allen anderen, möglichen Isomeren hat.

In Ggw. von Benzol erfolgt bei der Zers. von *Natriumäthyl* schon bei 70 bis 80° die lebhafteste Gasentw. (statt bei 110—120°); das Volumenverhältnis von Äthan zu Äthylen ist etwa 12:1, bei Thiophen, wo die Ausbeute an Äthan ca. 96% betrug, 133:1. — *o-Tolylessigsäure*, aus Na,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Xylol unter Durchleiten von *Kohlensäure*; lange Nadeln aus W.; F. 88°. — *p-Tolylessigsäure*, Nadelchen; F. 90—91°. — *1,3-Dimethylphenäthylsäure*-(5) (*s*-Dimethylphenylelessigsäure), aus Na,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Mesitylen u.  $\text{CO}_2$ ; weiße Nadeln aus h. W.; F. 99,5—100,5°. — *p-Homocuminsäure* [Methoäthylphenäthylsäure-(4)],  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , unter Verwendung von *p*-Cymol; weiße Nadelchen aus h. W.; F. 51—52°; wurde identifiziert durch das Amid vom F. 170°. — Diphenylmethan liefert in geringer Ausbeute *Diphenylelessigsäure*, feine Nadelchen; F. 145—146°. —  $\alpha$ -*Thiophencarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ , aus Na,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Thiophen und  $\text{CO}_2$  bei sehr lebhafter Rk.; 3—4 cm lange Nadeln aus h. W.; F. 126—127°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1938—42. 9/7. [30/5].) JOST.

**C. Guillaumin**, *Phenylumlagerungen der sich vom o- und p-Kresol ableitenden Pseudoallylphenoläther*. (Vgl. S. 25 u. 78.) Diese Umlagerung wird durch Einw. HJ entziehender Mittel, wie  $\text{AgNO}_3$  oder gelbes  $\text{HgO}$ , auf die Jodhydrine hervorgerufen, wobei sich lineare Arylketone bilden. Verwendet man an Stelle von  $\text{AgNO}_3$  frisch bereitetes  $\text{AgOH}$ , so tritt außerdem die normale Rk., Austausch des Jodatoms des Jodhydrins gegen OH unter B. des entsprechenden Glykols ohne Umlagerung, ein:

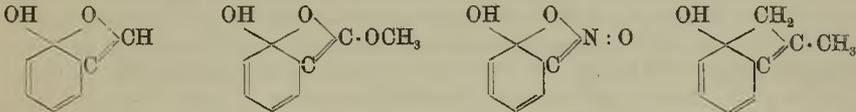


*Jodhydrin des Methyl-3-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzols*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , aus 20 g der Pseudoallylverb., 14 g  $\text{HgO}$  und 30 g Jod in Ggw. von 120 cem feuchtem Ä. Diese äth. Lsg. des unbeständigen Jodhydrins wird nach erfolgter Reinigung unter starkem Kühlen nach und nach mit einer konz. Lsg. von 22 g  $\text{AgNO}_3$  behandelt, wobei *o-Kresylaceton* (*Methoxy-2-methyl-3-phenylpropanon*),  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{Kp}_{783} 257—259^\circ$  (korr.),  $\text{D}^\circ 1,0571$ , bildet nur schwer eine krystallinische Disulfitverb., entsteht. Das aus Bzl. umkrystallisierte *Semicarbazon* bildet einen leichter l. Anteil vom F. 169° und einen swl. Anteil vom F. 171°. Bei der Oxydation des Ketons mittels  $\text{KMnO}_4$  entsteht *Methyl-1-methoxy-2-benzoessäure-3*. Wird das  $\text{AgNO}_3$  durch  $\text{AgOH}$  ersetzt, so entsteht neben dem obigen Keton das *Glykol*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , welches sich aber bereits bei der Dest. in W. u. den Aldehyd,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ , zers.

Das in analoger Weise erhältliche *Jodhydrin des Methoxy-2-methyl-5-pseudoallylbenzols* liefert bei der Behandlung mit  $\text{AgNO}_3$  *Methoxy-2-methyl-5-phenylpropanon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{768} 266—267^\circ$  (korr.),  $\text{D}^\circ 1,0583$ ,  $\text{D}^{14,8} 1,0460$ ,  $n_{\text{D}}^{14,8} = 1,52324$ , Mol.-Refr. 51,18, ber. 51,31, bildet nur in reinem Zustande oder in konz.

äth. Lsg. leicht eine krystallinische Disulfidverb. *Semicarbazon*, Krystalle aus Bzl., F. 150°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 420—26. 20/5. Paris. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

**C. Guillaumin**, *Untersuchung der Strukturverhältnisse, welche bei verschiedenen o-substituierten Phenolen Siedepunktanomalien hervorrufen*. Der Salicylaldehyd, dessen Methyläther und Acetat, das o-Nitrophenol, sowie die Salicylsäureester und deren Homologe zeigen im Gegensatz zu den m- u. p-substituierten Derivaten eine auffällige Anomalie in ihren Kpp. Da auch die o-substituierten Pseudoallylphenole die gleiche Anomalie, wenn auch in weniger ausgeprägtem Grade zeigen, während die verschiedenen gesättigten Verb. von analoger Struktur normale Kpp. besitzen, so ergibt sich hieraus, daß die Anomalien nur dann eintreten, wenn das in o-Stellung zur Phenolgruppe durch den Kern fixierte Atom (C oder N) eine Doppelbindung besitzt, z. B.  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ ,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_3$ ,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ . So bewirkt z. B. bei den o-substituierten *Pseudoallylphenolen* die Acetylierung eine Erhöhung des Kp. um 23—24°, anstatt um 12°, die Methylierung eine Erniedrigung des Kp. um höchstens 2—3°, anstatt um 15°. Wahrscheinlich besitzen diese Verb. mit anormalem Kp. in der Nähe ihres Kp. nicht die normalen Formeln, sondern die folgenden Äthylenoxyd-, bezw. Tetramethylenformeln:



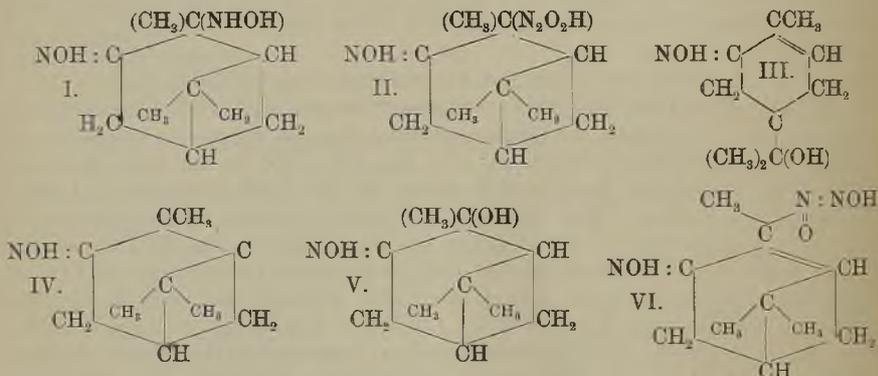
(Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 426—31. [20/5.] Paris. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

**B. de Rességuier**, *Über das Cyclohexylallylen und Cyclohexylpropin*. *Cyclohexylallylen*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Allylbromid in äth. Lsg. neben Diallyl und Dicyclohexan, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp. 148—149°, D.<sup>0</sup> 0,8312, D.<sup>13</sup> 0,8196,  $n_D^{13} = 1,45362$ , Mol.-Refr. 40,8, ber. 41,03. — *Cyclohexylallylendibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , aus Cyclohexylallylen und Brom in  $\text{CS}_2$ -Lsg., Kp.<sub>16</sub> 143—144°, D.<sup>0</sup> 1,537. — *Cyclohexylallylenbromid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$ , als Nebenprod. bei der Darst. des Cyclohexylpropins, farblose Fl., Kp.<sub>17</sub> 122—124°, D.<sup>0</sup> 1,2063. — *Cyclohexylpropin*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CH}$ , durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Cyclohexylallylendibromid neben dem obigen Monobromderivat, lauchartig riechende Fl. vom Kp. 165—170°, in der wahrscheinlich ein Gemisch von wahren Acetylen-KW-stoffen und den korrespondierenden Disubstitutionsprodd. vorliegt. Eine Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Dest. war aussichtslos; es wurde daher aus dem Rohprod. das Na-Derivat des wahren Acetylen-KW-stoffs dargestellt und dieses durch Behandlung mit  $\text{CO}_2$  in die *Cyclohexyltetraolsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COOH}$ , Krystalle aus  $\text{CCl}_4$ , F. 74—75°, verwandelt. *Methylester*, Kp.<sub>15</sub> 135°, D.<sup>0</sup> 1,010, D.<sup>16</sup> 0,9978,  $n_D^{12} = 1,48354$ , Mol.-Refr. 51,41, ber. 50,43. Die hydroaromatischen Acetylen-derivate zeigen also den gleichen Überschuß an Mol.-Refr. wie die aliphatischen Acetylenverb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 431—34. 20/5. Paris. Hospital BOUCAUD. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

**Léon Brunel**, *Über die Umwandlung einiger hydroaromatischer Alkohole in die korrespondierenden Phenole*. Um zu erfahren, ob bei der Hydrierung des Thymols und Carvacrols in Ggw. von Ni (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1245; C. 1906.

I. 345) zu Thymomenthol und Carvomenthol die Seitenkette modifiziert würde, hat Vf. diese hydroaromatischen Alkohole in die korrespondierenden Phenole zurückverwandelt. Zu dieser Umwandlung benutzte Vf. sowohl das Verf. von BECKMANN und EICKELBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 418; C. 96. I. 808), als auch die Methode von SABATIER und SENDERENS, welche in einer H-Abspaltung durch fein verteiltes Cu besteht. Nach dem ersten Verf. wird das *Thymomenthol* zunächst durch  $\text{CrO}_3$  in Eg.-Lsg. zum Thymomenthon oxydiert, dieses in Ggw. von Chlf. durch 4 Atome Brom in *Thymomenthondibromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ , farblose, geruchlose Prismen aus A., F.  $97^\circ$ , unl. in W., wl. in k., ll. in h. A., verwandelt und letzteres einige Minuten mit überschüssigem Chinolin erhitzt. Hierbei entstand unter Austritt von 2 Mol. HBr *Thymol*. — Nach der zweiten Methode wurden Thymomenthol, natürliches *Menthol* und *Carvomenthol* bei  $230\text{--}240^\circ$  über fein verteiltes Cu, welches durch Reduktion des Oxyds bei  $300^\circ$  erhalten worden war, geleitet, wobei Thymol, bezw. *Carvacrol* entstanden. Als Nebenprodd. bildeten sich zu Beginn der Rk. beim Thymomenthol und Menthol ein *Menthen*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Kp.  $166\text{--}168^\circ$ , beim Carvomenthol ein *Carvomenthen* vom Kp.  $174\text{--}176^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1528—30. [6/6.\*.] DÜSTERBEIN.

**Guido Cusmano**, *Isonitraminoxim des  $\alpha$ -Pinens und seine Zersetzungsprodukte*. (Vgl. Vf., Gazz. chim. ital. 39. II. 453; C. 1910. I. 740.) Das *Hydroxylaminnoxim des  $\alpha$ -Pinens* (Formel I.) liefert mit salpetriger S. zunächst das *Isonitraminoxim* (Formel II.), das in W. suspendiert beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder mit verd. Essigsäure *Stickoxydul* und das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 291. 347. 356; C. 96. I. 1244) bereits beschriebene *Oxydihydrocarvoxim* (Formel III.) gibt. Mit Alkalien bildet das Isonitraminoxim neben  $\text{N}_2\text{O}$  gleichzeitig *Nitrosopinene* (Formel IV.) und das *Oxim des Pinenhydrats* (*Oxypinocamphonoxim*) (Formel V.). Diese letztere Verb. entsteht wahrscheinlich auch primär bei Einw. verd. SS. auf das Isonitraminoxim; denn jene Verb. wird durch verd., schwache SS. (Essigsäure, untersalpetrige S.) quantitativ schon in der Kälte in *Oxydihydrocarvoxim* verwandelt. Bei diesen Rkk. dürfte das *Pinenisonitraminoxim* im Hinblick auf die früheren Unterss. des Vf. vorwiegend in der Form VI. reagieren.



**Experimenteller Teil.** *Isonitraminoxim des  $\alpha$ -Pinens*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel II., bezw. VI.). B. Man läßt auf eine wss., stark abgekühlte Lsg. des Chlorhydrats oder Sulfats des o-Hydroxylaminnoxims des  $\alpha$ -Pinens (Formel I.), bezw. auf eine Lsg. dieser Verb. in der ber. Menge verd. S. eine wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  einwirken [fast theoretische Ausbeute; in den Mutterlaugen geringe Mengen von *Oxydihydrocarvoxim* (s. u.)]. Farblose Prismen (aus Ä. oder aus Ä. + PAe.), sich allmählich

rosa färbend, F. 127° unter Zers., ll. in k. A., zl. in w. Ä., fast unl. in Lg., l. in Alkalicarbonaten; gibt die LIEBERMANNsche Rk.;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. weinrot. Na-Salz, Pulver, bei 92–95° sich heftig zers., zl. ohne Veränderung in A. und W. — *Hydroxylaminsalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , B. beim Mischen äquimolekularer, alkoh., äth. Lsgg. von Isonitramin und Hydroxylamin. Prismatische Kristalle (aus absol. A. durch Ä.), F. 110° unter Zers., auch beim Erhitzen in wss. Lsg. sich zers.; reduziert FEHLINGSche Lsg. Beim Erhitzen im Wasserbade liefert das o-Isonitraminoxim des  $\alpha$ -Pinsens, in W. suspendiert, fast die ber. Menge  $\text{N}_2\text{O}$  und das WALLACHsche *Oxydihydrocarvoxim*, F. 133–134° (III.). Mit 20%ig., wss. Essigsäure gibt das Isonitraminoxim beim Erhitzen dieselben Prodd. neben geringen Mengen *Carvoxim*. Beim Erhitzen liefert das Na-Salz des Isonitraminoxims in wss., methylalkoh. Lsg. die theoretische Menge  $\text{N}_2\text{O}$ , *Nitrosopinen* (IV.) u. geringe Mengen *o-Oxy-pinocamphonoxim* (V.), das in einer Ausbeute von etwa 20% des angewandten Nitraminoxims neben  $\text{N}_2\text{O}$ , geringeren Mengen von Nitrosopinen und einer auch im vorigen Falle erhaltenen nicht näher untersuchten *Verb.*, F. 70–80°, unl. in SS. und Alkalien, entsteht, wenn man bei gewöhnlicher Temp. die Alkalisalze des Nitraminoxims zers. Das *o-Oxy-pinocamphonoxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , rhombische Prismen (aus Ä. + PAe.), bei 128° schm., etwas eher erweichend, ähnelt im Verhalten dem isomeren Oxydihydrocarvoxim, ll. in A., Ä., W., 5%ig. NaOH, langsamer l. in 10%ig. HCl unter Zers., beständig gegen Alkalien, dagegen beim Erhitzen mit verd. Essigsäure, bezw. in der Kälte mit konz. Oxalsäure *Oxydihydrocarvoxim* bildend. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 747–52. 5/6. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

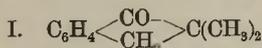
**F. Elze**, *Terpineol vom Schmelzpunkt 35°, Nerol, Dihydrocuminalkohol im Bergamottöl*. Bei der fabrikatorischen Darstellung von terpenfreiem Bergamottöl wird in etwa 25% Ausbeute eine stark esterhaltige (68%) Fraktion erhalten, die nach der Verseifung mit alkoh. KOH der Behandlung mit Phthalsäureanhydrid unterworfen wurde. Das in Rk. getretene Alkoholgemisch enthielt als Hauptbestandteil *Nerol*,  $D_{20}^{15} = 0,880$ ; inaktiv; neben Spuren Geraniol; eine kleine Menge erwies sich als *Dihydrocuminalkohol*. Die mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteile lieferten *Terpineol*, F. 35°. (Chem.-Ztg. 34. 538. 24/5. Leipzig. Lab. von KLUGE u. POERITZSCH.)

ALEFELD.

**John Swenholt**, *Selleriesamenöl*. Vf. erhielt aus einem größeren Quantum Selleriesamen (etwa 25 kg) durch Dest. mit Wasserdampf 2,446% äth. Öl, dessen leichter flüchtiger Anteil,  $D_{20}^{20} 0,8408$ ,  $\alpha_D^{20} = +46^\circ 57' 2''$  (50 mm-Rohr); SZ. fast 0, VZ. im Mittel etwa 9,5, nur schwach gefärbt war und limonenartig roch, während der schwerer flüchtige,  $D_{20}^{20} 0,8774$ ,  $\alpha_D^{20} = +32^\circ 52' 48''$  (50 mm-Rohr), SZ. nicht genau bestimmbar, VZ. etwa 63–64,5, gelbe Farbe und ausgesprochenen Selleriegeruch besaß. Das gemischte Öl war citronengelb und hatte  $D_{20}^{20} 0,8596$ ,  $\alpha_D^{20} = +40^\circ 0' 24''$  (50 mm-Rohr). Nach 8-monatigem Stehen war der Geruch des leichter flüchtigen Anteils schwach sellerieartig geworden, während der schwerer flüchtige nunmehr nach verharztem Terpentinöl roch; gleichzeitig ließ sich ein Anwachsen der D. konstatieren, das bei dem schwerer flüchtigen Anteil am bedeutendsten war. Beide Ölantteile ließen sich acetylieren, und zwar war die Acetylzahl des vorher verseiften Öles kleiner als die des ursprünglichen Öles; die Unterschiede waren übrigens bei dem schwerer flüchtigen Anteil größer als bei dem leichter flüchtigen. Verseifungs- und Acetylzahl des verseiften Öles zusammen ergaben ungefähr die Acetylzahl des ursprünglichen Öles. — Aus dem vom Öl abgetrennten, schwach sauer reagierenden wss. Destillat wurde ein Ag-Salz mit 34–35% Ag-Gehalt dar-

gestellt. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 44. 220—21. Mai. Lab. von EDW. KREMERS.) HELLE.

**A. Haller und Ed. Bauer, Darstellung und Eigenschaften der  $\beta$ -dialkylierten  $\alpha$ -Hydrindone oder 2,2-Dialkylindanone-1.** (Vgl. KIPPING u. CLARKE, Proceedings Chem. Soc. 17. 181; C. 1901. II. 421.) 2,2-Dimethylindanon-1 (I), aus Benzyl dimethylacetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in Ggw. von PAe., Krystalle aus PAe., F. 44—45°,  $\text{Kp}_{15}$  118 bis 119°, ll. in Ä. u. A., weniger in PAe., beständig gegen sd. 40%ig.  $\text{HNO}_3$ , zerfällt bei 3—4-stdg. Erhitzen mit 2 Mol. Na-Amid in Benzollsg. in Benzyl dimethylacetamid, F. 63°. Dimethylindanonsemicarbazon, weiße Nadeln aus A., F. 209—210°, wl. in PAe. Benzyl dimethylacetylchlorid, aus der S. u. Thionylchlorid, farblose, bewegliche

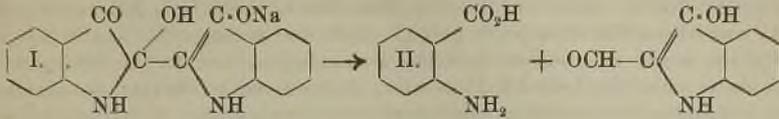


Fl. von stechendem Geruch,  $\text{Kp}_{15}$  125—126°, erstarrt in Eis u. Kochsalz zu einer Krystallmasse vom F. +5°. Das obige Dimethylindanon entsteht auch durch zweimalige Methylierung von Indanon mittels Na-Amid und  $\text{CH}_3\text{J}$ . Zur Darst. des Indanons genügt es, die Kondensation von Hydrozimtsäurechlorid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bei niedriger Temp. auszuführen.

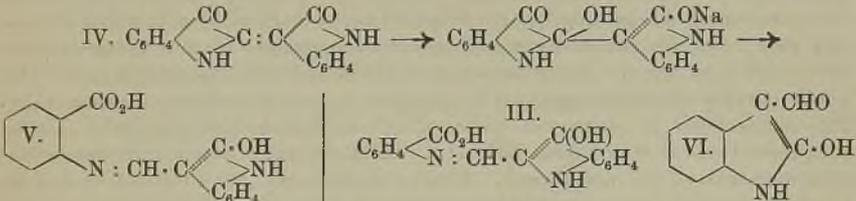
2,2-Diäthylindanon-1 (II), aus Benzyl diäthylacetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  in Ggw. von PAe., Krystalle, F. 7°,  $\text{Kp}_{13}$  138°, bildet kein Semicarbazon. Um zum Benzyl diäthylacetylchlorid zu gelangen, behandelt man n-Propylphenylketon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , mit Na-Amid und Benzylchlorid, wobei man Äthylbenzylacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Kp}_{14}$  183—185° (Oxim, Nadeln, F. 70°) u. Dibenzyläthylacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Nadeln aus A., F. 67—68°,  $\text{Kp}_{13}$  258°, erhält. Sodann verwandelt man das Benzyläthylacetophenon durch Einw. von Na-Amid u. Jodäthyl in Ggw. von Bzl. in Benzyl diäthylacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Tafelchen aus A., F. 80—80,5°,  $\text{Kp}_{13}$  190—202°; bildet kein Oxim. Dieses Benzyl diäthylacetophenon läßt sich auch auf dem umgekehrten Wege durch Äthylierung des n-Propylphenylketons und darauf folgende Benzylisierung des Diäthylacetophenons erhalten. Diäthylacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Kp}_{142}$  241 bis 243°; Oxim, F. 90°. Die Spaltung des Benzyl diäthylacetophenons durch Na-Amid verläuft weder in Ggw. von Bzl., noch von Toluol oder Xylol glatt. Durch Behandlung der Fraktion vom  $\text{Kp}_{20}$  180—200°, welche das zu erwartende Benzyl diäthylacetamid enthielt, mit HCl und  $\text{NaNO}_2$  erhielten Vff. eine geringe Menge Benzyl diäthyllessigsäure, Öl,  $\text{Kp}_{17}$  197—199°, welche durch Thionylchlorid in Benzyl diäthylacetylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COCl}$ , stechend riechende Fl.,  $\text{Kp}_{13}$  148°, verwandelt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1472—78. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**P. Friedländer und Erw. Schwenk, Über die Zersetzung von Indigblau und Indigrot durch Alkalien.** (Vorläufige Mitteilung.) Die aus der Kalischmelze des Indigos beim Ansäuern entstehende Chrysanilsäure ist kein primäres Reaktionsprod. Versetzt man die stark verd., mit Luft geschüttelte und vom Indigblau filtrierte, grünlichgelbe Kalischmelze mit Mineralsäure, so erfordert die völlige Abscheidung der in W. fast unl. Chrysanilsäure in der Kälte einige Sekunden. Sie entsteht erst durch die kondensierende Wrkg. der S. aus primär gebildeter Anthranilsäure u. Indoxyl-2-aldehyd. Eine fast vollständige Trennung dieser beiden Verb. gelingt, wenn man die sehr verd., vom Indoxyl befreite Lsg. der Schmelze in der Kälte unter Schütteln in mit Ä. überschichtete verd. HCl gießt. Anthranilsäure geht in die h., wss. Lsg., aus der äth. Lsg. erhält man durch Schütteln mit wenig 40%ig. NaOH das grünlichgelbe, in NaOH wl. Na-Salz des Indoxyl-2-aldehyds,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (II). Der freie Aldehyd bildet glänzende Nadeln (aus w. W. oder Chlf.

+ Lg.), zers. sich bei ca. 160°. Er läßt sich leicht zu Indigblau oxydieren und verbindet sich bei Ggw. von SS. mit 1 Mol. Anthranilsäure glatt zu *Chrysanilsäure*,  $C_{16}H_{12}O_3N_2$  (III.). Die Aufspaltung des Indigblaus durch Alkalien erfolgt also in derselben Weise wie bei anderen indigoiden Farbstoffen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1035; C. 1908. I. 1785); zunächst entsteht die Alkaliverb. I.:

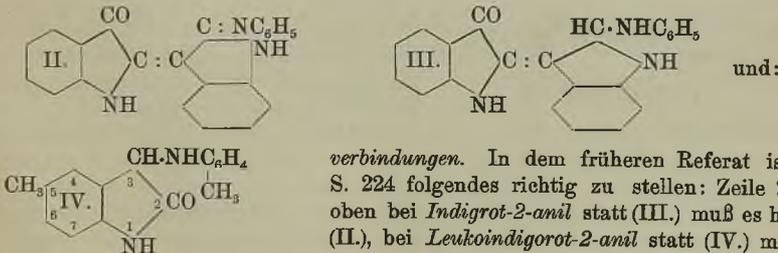


*Indigrot (Indirubin, IV.)*, verwandelt sich mit konz., wss. NaOH bei 150° glatt in ein krystallinisches, auch in W. swl. Na-Salz,  $Na \cdot C_{16}H_{11}O_3N_2$ , aus den SS. eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl. *Verb. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>* (V.) frei machen; lange, gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol), F. über 295°. Widerstandsfähig gegen verd., sd. Mineralsäuren, wird sie bei 150° unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zers. in 1 Mol. Anilin und Oxindol. Ihre Konstitution als Azomethin ergibt sich durch die B. aus Oxindolaldehyd (VII.) u. Anthranilsäure; die alkal. Zers. des Indigrots erfolgt also nach dem Schema:



*Oxindolaldehyd*,  $C_8H_7O_2N$  (VI), entsteht neben Thiosalicylsäure durch die glatt verlaufende alkal. Spaltung von *2-Thionaphthen-3-indolindigo (Thioindigoscharlach R)*; schwach gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 213°. Wesentlich beständiger als der isomere Indoxylaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1971—75. 9/7. [17/6.] Wien. Chem. Inst. d. technolog. Gewerbemuseums.) HÖHN.

### Rudolf Pummerer und Maximilian Goettler, Über Isatinamide. III. Leuko-

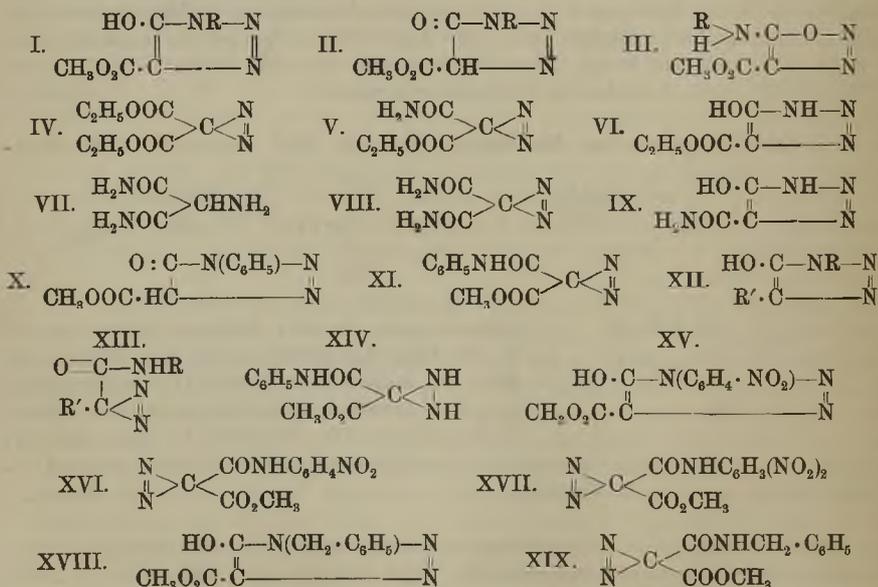


(letztere für *Dimethylisatinleuko-3-anil*, *p-Tolylamino-5-methyloxindol*) sind zu ersetzen durch vorstehende Formeln.

BLOCH.

**Otto Dimroth**, Über intramolekulare Umlagerungen. (Vierte Abhandlung.) *Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 364. 183; C. 1909. I. 1005.) Vf. hat früher angenommen, daß Abkömmlinge des *Oxytriazols* (I.) bei der Umlagerung in *Triazolonderivate* (II.) übergehen, daß also bei diesen Verbh.

Keto-Enol-Desmotropie vorliege. Diese Ansicht hatte Vf. trotz der bei den Amino-triazolen (l. c.) nachgewiesenen andersartigen Umlagerungen beibehalten. Der Hauptgrund hierfür war, daß man sonst für die Umlagerungsprodd. der Oxytriazole die Konstitution von *Diazoxyden* (III.) hätte annehmen müssen, womit ihre geringe Reaktionsfähigkeit in Widerspruch zu stehen schien. Inzwischen hat aber eine Arbeit von PILOTY und NERESHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 514; C. **1906**. I. 913 und Diss. München 1908) gezeigt, daß die sogenannten *Diazoxyde* unter Umständen auch eine außerordentliche Beständigkeit besitzen können. Da aber andererseits auch aliphatische Diazoester entsprechender Struktur voraussichtlich recht beständig sein müssen und gerade die Beständigkeit der *Diazoxyde* den einzigen Grund für die Annahme ihrer Konstitution bildete, hält es Vf. jetzt für sehr wahrscheinlich, daß sowohl das von PILOTY und NERESHEIMER (l. c.) aus Aminomalonestern und salpetriger S. erhaltene Prod. als auch die *Diazoanhydride* von L. WOLFF (LIEBIGS Ann. **325**. 129; C. **1903**. I. 642) keine *Diazoxyde*, sondern wirkliche Diazoverbb. sind. Nun entsteht aus dem *Diazomalonestern* (IV.) von PILOTY und NERESHEIMER mit Ammoniak ein *Diazomalonaminsäureester* (V.), der sich mit Natriumäthylat in ein „Enol“, den *Oxytriazolcarbonsäureäthylester* (VI.) umlagern und aus diesem wieder regenerieren läßt, und der außerdem mit dem entsprechenden auf ganz anderem Wege, nämlich aus Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester durch Abspaltung des Dinitrophenylrestes dargestellten *Oxytriazolcarbonsäuremethylester* die vollkommenste Übereinstimmung zeigt. In ganz entsprechender Weise läßt sich das aus *Aminomalonamid* (VII.) entstehende *Diazomalonamid* (VIII.) in ein *Oxytriazolcarbonsäureamid* (IX.) umlagern u. aus ihm wieder zurückerhalten. Dementsprechend ist auch die früher als *Phenyltriazolconcarbonsäureester* (X.) beschriebene Verb. (LIEBIGS Ann. **335**. 1; C. **1904**. II. 1227) jetzt als *Halbanilid des Diazomalonesters* (XI.) aufzufassen. Hierfür spricht auch der Umstand, daß diese Verb. sich sowohl gegen Schwefelwasserstoff als auch gegen Kupferpulver wie Diazomalonestern verhält.



Die Auffassung der „*Triazolenderivate*“ als substituierter Derivate des Diazo-

methans erklärt nun auch, weshalb die Phenyloxytriazolcarbonsäure (analog X.) unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Phenyloxytriazol, die sogenannte *Phenyloxytriazolcarbonsäure*, d. h. das *Monoanilid der Diazomalonsäure* (analog XI.), aber unter gleichzeitiger Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  Glykolsäureanilid liefert. Ebenso erklärt die Auffassung der betr. Verb. als Diazomethanderivate deren gelbe Farbe. Möglicherweise entstehen auch bei der Umlagerung der Aminotriazole als Zwischenprodd. die entsprechenden Diazomethanderivate, die sich aber nicht fassen lassen.

Allgemein läßt sich also sagen, daß *Oxytriazole* (XII.) und *Diazocarbonsäureamide* (XIII.) in sehr inniger Beziehung zueinander stehen. Letztere liefern mit Alkalien ganz allgemein die Salze der Oxytriazole. Die umgekehrte Umlagerung der Oxytriazole durch Schmelzen oder beim Behandeln mit Lösungsmitteln in Diazocarbonsäureamide gelingt dagegen nur, wenn  $\text{R}'$  eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe ist; sie wird begünstigt, wenn  $\text{R}$  ein Phenyl und besonders ein negativ substituiertes Phenyl ist. So existiert der Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester nur noch in Form seiner Salze und lagert sich in Freiheit momentan in den Diazoester um. Die Wrkg. substituierender Gruppen  $\text{R}$  und  $\text{R}'$  auf die Umlagerung XII.  $\rightleftharpoons$  XIII. ergibt folgende Tabelle.  $k$  ist die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Rk.: Oxytriazol  $\rightarrow$  Diazoverb. (XII.  $\rightarrow$  XIII.),  $K$  das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewicht:  $\frac{\text{Konzentration der Diazoverb.}}{\text{Konzentration des Oxytriazols}}$  und  $k'$  die berechnete Geschwindigkeit der Gegenreaktion: Diazoverb.  $\rightarrow$  Oxytriazol (XIII.  $\rightarrow$  XII.) bei 25° in Äthylalkohol:

Substituenten		$k$	$k'$	$K = \frac{k}{k'}$
R	R'			
H . . . . .	$\text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,26
H . . . . .	$\text{CO}_2 \text{CH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	36
Benzyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{CH}_2$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	118
Tolyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	120
Phenyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{CH}_3$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	300
p-Bromphenyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_4$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	555
p-Nitrophenyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{CH}_3$	$6 \cdot 10^{-1}$		Sehr groß
o,p-Dinitrophenyl . . . . .	$\text{CO}_2 \text{CH}_3$	} nähert sich dem Grenzwert 1		Nicht meßbar

Experimenteller Teil. Oxytriazolcarbonsäureester und Diazomalonaminsäureester. (Bearbeitet von H. Aickelin u. E. Merckle.) Erhitzt man den früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4390; C. 1907. I. 349) beschriebenen *Oxytriazolcarbonsäuremethylester* (analog VI.) mit 2 Mol. KOH in W., so entsteht das schon auf anderem Wege gewonnene *Oxytriazol*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_3$ . Rosetten von Nadeln; sll. in W. u. A., wl. in Ä. F. 130°. Dasselbe liefert nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode eine *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Farblose Nadeln aus Ä. F. 104°. Mit Kalium- oder Natriumnitrit u. HCl gibt das Oxytriazol das ber. Salz des 4-Oximido-5-triazolons. Die Salze bilden rotviolette Nadeln und geben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das freie Oximidotriazol. Gelbe Nadeln aus Ä.-Lg. Verpufft beim Erhitzen; l. in W. Der Oxytriazolcarbonsäureester liefert beim Erhitzen auf den F. *Diazomalonaminsäuremethylester*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$  (analog V.). Gelbliche Nadeln aus W. F. 150°; wl. in k. W., l. in A., Bzl., Chlf. Liefert mit Natriumäthylat wieder den Oxytriazolcarbonsäureester. Es wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit des Oxytriazolcarbonsäureesters bei 60° und der Gleichgewichtszustand der beiden Isomeren bestimmt. Der *Diazomalonaminsäureäthylester* (V.) (F. 143°) von PILOTY und NERESHEIMER (l. c.) lieferte mit Natriumäthylat analog *Oxytriazolcarbonsäure*

*äthylester*,  $C_6H_7O_3N_3$  (VI). Farblose Krystalle aus W. F. 130°. Lagert sich beim Schm. wieder in den Diazomalonaminsäureäthylester um.

Oxytriazolcarbonsäureamid und Diazomalonamid. (Bearbeitet von **E. Merckle** und **G. Fester**.) *Oxytriazolcarbonsäureamid*,  $C_8H_4O_2N_4$  (IX). Aus 10,2 g Malonamid mit einer Lsg. von 2,3 g Na in 50 ccm A. mit 11,9 g Phenylazid. Farblose Nadeln aus W. F. 196°; wl. in k. W. und A., unl. in Ä.  $FeCl_3$  gibt dunkelrote Färbung. Schwer verseifbar. Beim Kochen mit methylalkoh. HCl entsteht langsam Oxytriazolcarbonsäuremethylester. Lagert sich beim Kochen mit A. um in *Diazomalonamid*,  $C_8H_4O_2N_4$  (VIII). Gelbe Krystalle. F. 175°; ll. in W. und A., unl. in Bzl. u. Ä. Gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung. Natriumäthylat bildet das Oxytriazolcarbonsäureamid zurück. Beim Kochen mit Amylalkohol liefert Diazomalonamid unter Stickstoffabspaltung *Tartronamidamyläther*,  $C_8H_{16}O_3N_2 = C_6H_{11}OCH(CONH_2)_2$ . Farblose Nadeln aus W. F. 168°; ll. in A. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des Oxytriazolcarbonsäureamids und der Gleichgewichtszustand der beiden Isomeren wurde gemessen. Das Diazomalonamid konnte auch aus Aminomalonamid mit salpetriger S. erhalten werden.

Reduktion des Diazomalonanilidosäureesters. (Bearbeitet von **G. Fester**.) *Diazomalonanilidosäureester* (XI) (früher als *1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäureester* bezeichnet) liefert in alkoh. Lsg. beim Einleiten von  $H_2S$  *Hydrazomalonanilidosäureester*,  $C_{10}H_{11}O_3N_3$  (XIV). Nadelchen aus W. F. 130—131°; sl. in A. und Ä. Wird von Quecksilberoxyd wieder zur Diazoverb. oxydiert.

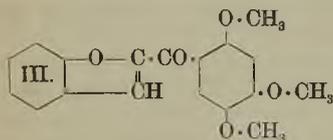
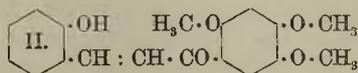
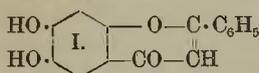
1-p-Nitrophenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester und Diazomalonnitranilidosäureester. (Bearbeitet von **B. Brahn**.) *1-p-Nitrophenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester*,  $C_{10}H_8O_5N_4$  (XV). Aus Natriummalonsäuremethylester und p-Nitrophenylazid in Methylalkohol. Weißes, krystallinisches Pulver; zll. in A.  $FeCl_3$  färbt braunrot; l. in Sodalsg. Lagert sich sehr leicht um in *Diazomalonnitranilidosäuremethylester*,  $C_{10}H_8O_5N_4$  (XVI). F. 175°; unl. in Sodalsg.  $FeCl_3$  gibt keine Färbung. Die Umlagerungsgeschwindigkeit wurde bei 0° gemessen. — *Diazomalondinitroanilidosäuremethylester* (XVII) (früher als *Dinitrophenyltriazoloncarbonsäureester* beschrieben) liefert mit Natriummethylat das Na-Salz des *Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureesters*,  $C_{10}H_6O_8N_5Na$ . Rotgelbe, mkr. Tafeln aus W. Der freie Ester lagert sich sofort wieder in den Diazoester um. Der Diazoester wird durch alkoh. KOH oder  $NH_3$  unter B. von Oxytriazolcarbonsäureester gespalten.

Benzyl oxytriazolcarbonsäureester und Benzylamid des Diazomalonesters. (Bearbeitet von **B. Brahn**.) *Benzyl oxytriazolcarbonsäureester*,  $C_{11}H_{11}O_3N_3$  (XVIII). Aus Malonsäuremethylester und Phenylazid durch mehrtägliches Kochen mit Natriummethylatlg. Hexaederförmige Krystalle aus Methylalkohol. F. 119°; wl. in k. A. und Chlf., ll. in Sodalsg.  $FeCl_3$  färbt intensiv rotbraun. Lagert sich beim Schmelzen um in das *Benzylamid des Diazomalonesters* (XIX). Derbe, gelbe Krystalle aus Ä., nach den Rhomboederflächen spaltbar. F. 45°. Liefert in alkoh. Lsg. aus KOH rasch das Salz des Benzyl oxytriazolcarbonsäureesters zurück. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzyl oxytriazolcarbonsäureesters wurde in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temp. bestimmt. (LIEBIGS Ann. **373**. 336—70. 3/6. [27/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

**J. Reigrodski** und **J. Tambor**, *Synthese des 2,3-Dioxyflavons*. Aus Oxyhydrochinon und Acetylchlorid in  $CS_2$  wird in Ggw. von  $AlCl_3$  das *2,4,5-Trimethoxyacetophenon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ , erhalten. Nadeln aus A., F. 102—103°. — Das Keton gibt mit Benzoesäuremethylester und Na bei 115—120° das *2,4,5-Trimethoxybenzoylacetophenon*,  $C_9H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ . Gelbe Prismen oder

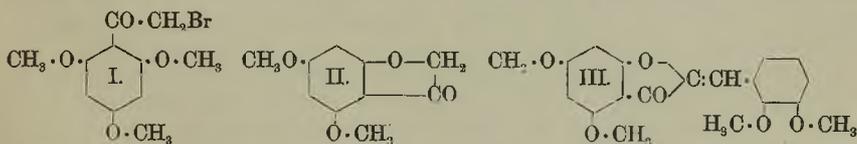
Rhomboeder aus A., F. 105°; seine alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün gefärbt. — Das *2,3-Dioxyflavon* (I.) wird aus dem Diketon durch Kochen mit konz. HJ erhalten. Fast farblose Prismen aus verd. A., enthält 1 Mol. Krystallwasser, F. 135° (Zers.), l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit schwach grüner Farbe und schwach grüner Fluorescenz. — *2,3-Bisacetoxyflavon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Nadeln aus A., F. 195°. — *2,3-Dimethoxyflavon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Nadeln aus verd. A., F. 189°; die alkoh. Lsg. fluoresciert bläulich. — *2,4,5-Trimethoxychalkon*,  $\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ . Durch Kondensation von 2,4,5-Trimethoxyacetophenon mit Benzaldehyd. Gelbe Nadeln aus A., F. 113—114°; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist orangefarben. — *Dibromid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$ . Schwach gelbe, prismatische Täfelchen, F. 148° (Zers.). — *2-Oxy-2',4',5'-trimethoxybenzalacetophenon* (II.). Aus Salicylaldehyd und 2,4,5-Trimethoxyacetophenon in



wss.-alkoh. NaOH. Grüne Nadeln aus A., F. 159—160° (Zers.); färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangefarben. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Goldglänzende Nadeln aus verd. A., F. 121°. — *2-Acetoxy-2',4',5'-trimethoxychalkondibromid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Br}_2$ . Nadeln aus A., F. 132°

(Zers.); färbt sich am Licht rosa. — *2',4',5'-Trimethoxy-1-benzoylcumaron* (III.). Aus dem Dibromid in A. durch starke KOH. Prismatische Nadeln aus verd. A., F. 125°; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist orangefarben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1964—68. 9/7. [16/6.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

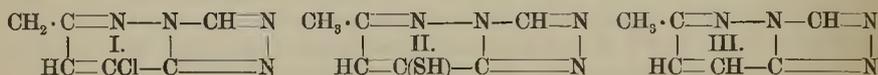
**H. Dumont und J. Tambor**, *Zur Kenntnis des 1,3-Dimethoxycumaranon*s. (Vgl. dazu BLOM, TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3590; C. 1905. II. 1732.)  *$\alpha$ -Bromphloroacetophenontrimethyläther* (I.). Aus Phloroglucintrimethyläther in  $\text{CS}_2$  mittels Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$ . Nadeln aus verd. A., F. 126°. — Das Keton gibt in sd. A. mit K-Acetat das *1,3-Dimethoxycumaranon* (*Dimethoxyketocumaranon* von FRIEDLÄNDER, SCHNELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2153; C. 97. II. 854) (II.). Nadeln aus W., F. 132°. — *1,3-Dimethoxybenzalcumaranon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Mittels Benzaldehyd in Ggw. von verd. NaOH. Nadeln, F. 153°. Ist identisch mit der von FRIEDLÄNDER und SCHNELL beschriebenen Verb. vom F. 150—152°. — *1,3,2',3'*-



*Tetramethoxybenzalcumaranon* (III.). Aus Dimethoxycumaranon und *o*-Veratrumaldehyd in wss.-alkoh. NaOH. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 166°; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelorange. — *1,3,2',4'-Tetramethoxybenzalcumaranon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Mittels Resoreylaldehyddimethyläther dargestellt. Gelbe Nadeln aus A., F. 209°; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot. — *1,3,3',4'-Tetramethoxybenzalcumaranon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 175°. Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1969—71. 9/7. [17/6.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

**Carl Bülow und Karl Haas**, *Zur Kenntnis der Heterohydroxylsäuren*. (Vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 379; C. 1910. I. 840.) Das chemische Verhalten der Heterohydroxylsäuren wurde an der von BÜLOW und WEBER (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 42. 2594; C. 1909. II. 537) beschriebenen *6-Methyl-[2,3-triazo-7,0''-pyridazin]-4-hydroxylsäure* untersucht, um festzustellen, inwieweit sie mit den bekannten Eigenschaften der gleichartig reagierenden Carbonsäuren übereinstimmt. Die genannte Hydroxylsäure wird zweckmäßig durch Erhitzen von *N*-Aminotriazol und Acetessigester auf 150° und schließlich auf 160—170° dargestellt. — *Na-Salz*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4$ . Nadeln, sl. in W. — Die Veresterung der Säure erfolgt nur durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Alkyljodiden; andere Verf., wie Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Säure führen nicht zum Ziele. — *Äthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4$ . Aus dem Ag-Salz der S. und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in sd. Chlf. Krystalle aus Lg. + Bzl., F. 170 bis 171°, sl. außer in Ä. und Lg. — *4-Benzoylverb.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ . Aus der Säure in Pyridin mittels Benzoylchlorid. Krystallalkoholhaltige (?) Prismen aus Methylalkohol, Würfel aus Essigester, F. 157—158°; ll. in Chlf., Eg., l. in A., Bzl., wl. in Ä., swl. in Lg. Wird durch k. verd. KOH verseift. — *6-Methyl-[2,3-triazo-7,0''-pyridazin]-4-chlorid* (I). Aus der Hydroxylsäure und  $\text{PCl}_5$  in sd.  $\text{POCl}_3$ . Gelbstichige Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 185°; ll. in Chlf. und Eg., l. in Bzl., A., sd. Essigester, ist gegen sd. A. beständig. Gibt mit starken SS. hydrolytisch spaltbare Salze. — *6-Methyl-[2,3-triazo-7,0''-pyridazin]-4-jodid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{J}$ . Beim Kochen der Hydroxylsäure mit rotem P und konz. HJ. Nadeln aus W., F. 211—212° nach vorheriger Bräunung, ll. in k. Eg., weniger l. in der Kälte in A., Bzl., Chlf., reichlicher beim Erwärmen, swl. in Ä. und Lg. — *HJ-Salz*. Zersetzliche, hellgelbe Nadeln, F. 196—197°.



*6-Methyl-[2,3-triazo-7,0''-pyridazin]-4-sulphydroxylsäure* (II). Aus dem Chlorid mittels Kaliumsulfhydratlsg. Gelbe Nadeln aus  $\text{NaCO}_2$ -Lsg. mittels  $\text{SO}_2$ , enthält 3 Mol. Krystallwasser, sintert bei ca. 150° stark zusammen, ist aber bei 280° noch nicht geschm., ll. in k. A. u. Eg., l. in Ä., Bzl., Chlf. Oxydiert sich beim Kochen mit W. unter Luftzutritt. Läßt sich mit KOH in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren. Die wss. Lsg. der Sulphydrilsäure gibt mit Metallsalzlsg. teils amorphe, teils krystallinische Ndd. — *Na-Salz*. Gelbliche Nadeln. — *6-Methyl-[2,3-triazo-7,0''-pyridazin]* (III). Beim Kochen einer wss. Lsg. des Methyltriazopyridazins mit Zinkstaub. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 158—159°, ll. in W., A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. und Lg. — *Pikrat*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Würfel, F. 162—163°; ll. in Aceton und Eg., l. in sd. A. — Beim Erhitzen der Methyltriazopyridazinhydroxylsäure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade werden neben zwei anderen Prodd. reichliche Mengen von [4-Anilino-]-1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5) erhalten, dessen Entstehung auf eine teilweise Aufspaltung der S. unter B. von Acetessigester hindeutet. — Hydrazin gibt mit der Hydroxylsäure keine analoge Rk., sondern liefert das in Blättern krystallisierende *Hydrazinsalz der Säure*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ . — Während die Säure durch konz. HCl wenig oder gar nicht verändert wird, wird sie durch schm. KOH bei 280° unter B. von Blausäure vollständig zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1975—84. 9/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**Zd. H. Skrapu und E. Krause**, *Über partielle Hydrolyse von Casein*. Die Vff. haben versucht, die bei teilweiser Hydrolyse von Casein mittels 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auftretenden albumoseartigen Spaltstücke (vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 143; C. 1910. I. 1932) annähernd zu trennen u. das Verhältnis festzustellen, nach welchem in ihnen die einfachsten Aminosäuren enthalten sind. Sie erhielten dabei eine in W. swl. Albumose I, welche dem Casein noch sehr nahe stehen dürfte, und in W. l. Stoffe, von welchen sie den bei Einviertelsättigung mit Ammoniumsulfat aussalz-

baren (*Albumose II*) näher untersuchten. Ein durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auch bei größter Konzentration nicht ausfällbarer Teil hat den Charakter eines Peptons. Von den Prodd. der Hydrolyse bestimmten die Vf. nur Glutaminsäure und Tyrosin. Das Pepton und die Albumose I sind etwas reicher an Glutaminsäure als das ursprüngliche Casein, die Albumose II ist etwas ärmer; die beiden Albumosen liefern etwas mehr Tyrosin, das Pepton enthält überhaupt kein Tyrosin. — Die Differenz im Gehalt an Glutaminsäure ist demnach sehr ähnlich jener, welche bei der Gelatine beobachtet worden ist (vgl. SKRAUP, HÜMMELEBERGER, Monatshefte f. Chemie 29. 451; C. 1908. II. 1046). Dieselbe Differenz wurde beim Edestin bei alkal. Hydrolyse gefunden (vgl. SKRAUP, WOEBER, Monatshefte f. Chemie 30. 289; C. 1909. I. 1581) während beim Serumglobulin das Pepton überhaupt keine Glutaminsäure liefert (vgl. LAMPEL, SKRAUP, Monatshefte f. Chemie 30. 363; C. 1909. II. 457). Bezüglich des Tyrosins ist wie beim Casein auch beim Ovalbumin und Serumglobulin (bei alkal. Hydrolyse) der Übergang in das Pepton von einer Abspaltung begleitet, dagegen enthält der den Peptonen näherstehende Stoff beim Edestin mehr Tyrosin als die dem Edestin näherstehenden Spaltprodd. Da solche Ähnlichkeiten auch dort auftreten, wo verschiedene Proteine in derselben Weise, also durch Alkalien oder durch SS. hydrolysiert worden sind, so dürften sie auf Konstitutionsverhältnisse zurückzuführen sein. — Die Leichtabspaltbarkeit des Tyrosins aus seinen Proteinen darf nicht so gedeutet werden, daß das gesamte Tyrosin in einer gleichen relativ labilen Art gebunden ist, sondern es ist in verschiedener Art im Proteinmolekül verteilt. — Das aus Casein erhaltene Pepton liefert die Farbenkk. auf den Kohlenhydratrest viel stärker, als die Albumosen und das Casein selbst. (Monatshefte f. Chemie 31. 149—64. 14/5. [17/2.\*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCK.

**Hans Handovsky**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. X. Mitteilung. Die Einwirkung von organischen Basen und amphoterer Elektrolyten auf Eiweiß.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 24. 239; C. 1910. I. 1727.) In Fortsetzung früherer Unterss. unternahm Vf., den Einfluß einer größeren Reihe von Basen bei ihrer Kombination mit Eiweiß auf das Verhältnis von Eiweißionen zu Neutral-Eiweißteilen zu prüfen. — Da die Wrkg. der Eiweißionen auf den Wert der Viscosität in bedeutendem Maße überwiegt über den Einfluß der Unterschiede in den Neutralteilchen (durch hydrolytische Dissoziation gebildetes, natives Eiweiß u. elektrisch neutrale Eiweißsalzteilchen), ist die Best. des Reibungskoeffizienten ein Maß für das Verhältnis von Eiweißionen zu sämtlichen vorhandenen Neutralteilchen. Die Verss. zeigen, daß mit abnehmender Dissoziationskonstante der Base ( $\text{NH}_3$ , Methyl-, Äthylamin, Piperidin, NaOH, Tetraäthylammoniumhydroxyd) die Hydrolyse des Eiweißsalzes wächst u. dementsprechend die in der prozentischen Viscositätszunahme zum Ausdruck kommende Eiweißionenzahl sinkt. Bei einer Dissoziationskonstante  $K = 2,28 \cdot 10^{-9}$  (Pyridin) ist die Hydrolyse vollständig. — Zum Unterschiede von den Verss. mit Laugen und Säuren liegen für die Eiweißmischungen mit amphoterer Elektrolyten (Glykokoll, Harnstoff, Kaffein, m-Aminobenzoesäure) die beobachteten Reibungswerte unterhalb der aus der Summe beider Komponenten berechneten, wahrscheinlich infolge B. von Ampholyteiweißkomplexen mit besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften, etwa nach dem Schema:



Es zeigt sich, daß zur Herst. solcher cyclischer Neutralteile mit Eiweiß geringe Basendissoziationskonstanten neben höheren Säuredissoziationskonstanten der Ampholyte die günstigste Bedingung bilden. Die Schätzung der  $K_B$ - und  $K_S$  (Basen- und Säuredissoziationskonstante) des Eiweißes wird nach diesen Verss.

möglich. Sobald die Basenstärke des Eiweißes der Stärke der zugesetzten Base gleichkommt, wird die Ionisationshemmung nicht mehr hinreichend stattfinden, so daß eine erhebliche B. von negativen Eiweißionen im allgemeinen nicht mehr möglich sein wird, was sich durch das Fehlen einer Reibungsänderung ausdrückt. Demnach dürfte das Eiweiß in seiner Basenstärke dem Pyridin ( $K_B = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ) gleichkommen, und seine Säurestärke mit  $< 1,8 \cdot 10^{-5}$  (Essigsäure) begrenzt werden. — Auch andere Ergebnisse sprechen dafür, daß für das Eiweiß  $K_S > K_B$  gilt. — Bei den höheren Ampholytkonzentrationen scheinen neben  $K_S$ - und  $K_B$ -Werten in einigen Fällen (Thioharnstoff, Kakodylsäure) spezifische, konstitutive Einflüsse für die Neutralteilbildung hervorzutreten.

Ampholyte üben eine mehr oder minder weitgehende Hemmung auf die Hitze-koagulation von Eiweiß aus. Die durch Viscositätsänderung angezeigte Denaturierung wird sowohl durch Salze als durch Ampholyte verhindert. Hingegen geht die Hemmung der Alkohol-fällung durch Salze den Ampholyten ab. — Zum Schluß erörtert Vf. die bei der Einw. von Salzen verschiedener organischer Basen (Kaffeinchlorid, Harnstoffnitrat, o-Toluyldiaminchlorid, Pyridinnitrat, Anilinsulfat etc.) mit Eiweiß hervorgerufenen Zustandsänderung. Ein prinzipieller Unterschied gegenüber den bei den anorganischen Salzen festgestellten Eiweißwrkgg. liegt hier nicht vor; die bei einigen Verbb. beobachteten Anomalien lassen sich aus der Neigung zur B. neutraler Komplexe mit dem Eiweiß ableiten (näheres vgl. Original). (Biochem. Ztschr. 25. 510—38. 1/6. [6/4.] Wien. Physik.-chem. Abt. der Biol. Versuchsanstalt.)

RONA.

## Physiologische Chemie.

**H. Liebermann**, *Physiologische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1155—59. [2/5.] 24/6.)

BLOCH.

**F. Münter**, *Über Enzyme*. II. Mitteilung. (Vgl. SCHNEIDEWIND etc., Landw. Jahrb. 35. 911; C. 1907. I. 743.) Der störende Einfluß der Lösungsprodd. des Malzes bei der Reindarst. der *Diastase* veranlaßte Verss., das stärkehydrolysierende Enzym aus Pilzkulturen zu gewinnen. Hierzu wurde der die Takadiastase erzeugende *Aspergillus oryzae* in geeigneten Nährlsgg. gezogen und zu den Verss. die vom Pilzmycel durch Papier- und Pukalfilter befreite Lsg. benutzt. Die Verss. ergaben: 1. Die *Aspergillusdiastase* wurde durch A. und Ä. in ihrer Wirksamkeit geschädigt. — 2. Von den geprüften Salzen war nur Ammoniumsulfat unter Umständen für eine Aussalzung des Enzyms brauchbar. Zusätze von festen Körpern (Eiweiß, Stärke,  $\text{CaHPO}_4$ ) zu den auszusalzenden Lsgg. förderten die Wrkg. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht. — 3. Der N-Gehalt der verschiedenen Fällungsprodd. der Diastase bot keinen Anhalt für ihre Wirksamkeit. — 4. Bei der Dialyse durch Pergamentpapier ließen sich keine diastatischen Enzyme trennen. — 5. Geringe Zusätze von Zuckerarten zu Enzymlsgg. beeinflussten die hydrolysierende Wrkg. nicht. Dagegen hemmten Reaktionsprodd. der Verzuckerung (Malzzucker) in höheren Konzentrationen die Wirksamkeit der Diastase. — 6. Die optimale Wirkungs- und die Abtötungstemp. liegen bei Diastasen verschiedener Herkunft verschieden hoch. — 7. Die durch Erhitzen nur geschwächte diastatische Kraft ließ sich durch gewisse Zusätze (organische N-Verbb.) stärken. — 8. Die chemisch-biologische Methode von FRANKEL und HAMBURG (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 389; C. 1906. II. 804) erwies sich zur Reindarst. von Diastase als nicht geeignet. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 298—314. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

**Frederick Belding Power** und **Charles Watson Moore**, *Die Bestandteile der Blätter von Prunus Serotina* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 243; C. 1909. I. 1489). Der alkoh. Extrakt der lufttrockenen Blätter von *Prunus serotina* ergibt bei der Behandlung mit Wasserdampf eine Spur eines flüchtigen Öls; im Destillationsgefäß bleibt ein grünes Harz und eine dunkelgefärbte wss. Lsg. zurück. Dem Harz entzieht Pae. neben den Fetten, in denen Linol-, Isolinolen-, Palmitin- und Stearinsäure aufgefunden wurden, *Pentatriacontan*,  $C_{35}H_{72}$ , Blättchen aus Essigester, F. 74—75°, *Hentriacontan*,  $C_{31}H_{64}$ , Blättchen aus Essigester, F. 68—69°, *Cerylalkohol*,  $C_{27}H_{56}O$ , und etwas *Ipuranol*. Hierauf entzieht Ä. dem Harz einen neuen Phenolalkohol, der durch Umkrystallisieren seines Na-Derivats aus wss.-alkoh.  $Na_2CO_3$  gereinigt wird; *Prunol*,  $C_{31}H_{50}O_3$ , farblose Krystalle mit  $1H_2O$  aus verd. A., F. 275—277°, wl. in Ä., Chlf., Essigester, k. A.; die Lsg. in Essigsäureanhydrid wird durch  $H_2SO_4$  rot gefärbt; enthält kein Meth- oder Äthoxyl. Na-Derivat,  $Na \cdot C_{31}H_{46}O_3$ , farblose Nadeln mit  $2H_2O$  aus wss.-alkoh.  $Na_2CO_3$ . — *Diacetylprunol*,  $C_{35}H_{54}O_5 = C_{31}H_{48}O_3(CO \cdot CH_3)_2$ , aus Prunol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 181°, ll. in Ä., Chlf., wl. in k. A.,  $[\alpha]_D = +62,4^\circ$  (0,1814 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); zerfällt bei ca. 220° in Acetanhydrid und *Verb.*  $C_{26}H_{102}O_7 = (CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{48}O)_2O$ , farblose Tafeln aus Bzl. + A., F. ca. 315°. — *Monoacetylprunol*,  $C_{33}H_{52}O_4$ , aus Diacetylprunol bei 2-stünd. Kochen mit 70%ig. wss. A., farblose Nadeln, F. 290°, neutral gegen wss. NaOH. — *Mono-methylprunol*,  $C_{32}H_{52}O_3$ , aus Prunol bei einstünd. Kochen mit Natriumäthylat und  $CH_3J$ , Krystalle mit  $1H_2O$  aus verd. A., F. unscharf 110—115°, oder wasserfreie Krystalle aus absol. A., F. 164—165°. — *Acetylmethylprunol*,  $C_{34}H_{54}O_4$ , Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 235°.

Die wss. Lsg. gibt an Ä. etwas Benzoesäure und *Quercetin* ab; hierauf entzieht Amylalkohol der wss. Lsg. neben *l-Mandelsäurenitrilglucosid* (l. c.), das zum größeren Teile in W. gel. bleibt, ein neues Glucosid *Serotrin*,  $C_{21}H_{20}O_{12} + 3H_2O$ , goldgelbe Blättchen aus Pyridin, F. 245°, ll. in sd. W., h. A.; nimmt nach dem Trocknen bei 125° aus der Luft wieder  $3H_2O$  auf; bei der Hydrolyse mit 5%ig.  $H_2SO_4$  entsteht *Quercetin*; löst sich in Alkali mit dunkelgelber Farbe. — *Octaacetylserotrin*,  $C_{21}H_{12}O_{12}(CO \cdot CH_3)_8$ , farblose Nadeln aus Ä., F. 150°, wl. in Ä., k. A., ll. in Egr.,  $[\alpha]_D = -76,4^\circ$  (0,2005 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). In den Blättern findet sich ein  $\beta$ -Glucoside spaltendes Enzym. Die beim Einweichen mit W. freiwerdende Menge HCN beträgt 0,0086% der trocknen Blätter. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1099—1112. Juni. London. The Wellcome Chemical Research Lab.)

FRANZ.

**Raoul Combes**, *Über die gleichzeitige Entwicklung von Sauerstoff und Kohlen-säureanhydrid während des Verschwindens der Anthocyanfarbstoffe bei den Pflanzen.* (Forts. von S. 98.) Vf. hat den Gasaustausch zwischen Luft und Blattgewebe während des Verschwindens der Anthocyanfarbstoffe in den roten Blättern von *Ailantus glandulosa* im Vergleich mit den gasförmigen Assimilations- und Respirationsprodd. der grünen Blätter studiert u. dabei festgestellt, daß während des Verschwindens der roten Anthocyane die Chlorophyllassimilation nicht normal verläuft, sondern eine gleichzeitige Entwicklung von  $O$  u.  $CO_2$  stattfindet. Diese Erscheinungen waren bisher nur bei einigen Arten der Cacteen und Crassulaceen bekannt u. werden dort auf eine verstärkte Respiration bei einer gleichzeitig verlangsamten Assimilation zurückgeführt, während die Entw. von  $O$  durch eine Zers. von Äpfelsäure durch das Licht erklärt wird. Wahrscheinlich sind die Vorgänge beim Verschwinden des Anthocyans auf analoge Ursachen zurückzuführen; die Entw. von  $O$  rührt von einer Zers. des Anthocyans her, in dessen Mol. saure Gruppen nachgewiesen worden sind. Das Anthocyan spielt hier also dieselbe Rolle, wie

die Äpfelsäure bei den Cacteen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1532 bis 1534. [6/6.\*].)

DÜSTERBEHN.

**S. Cobliner**, *Über das Antitrypsin*. Aus den Verss. des Vf. ergibt sich, daß an dem Zustandekommen der Antitrypsinrk. die Lipoider des Serums keine Bedeutung haben. Die Verss. an pankreasexstirpierten Tieren lehren, daß das Serum in der ersten Zeit die volle antitryptische Wirksamkeit behält, daß aber der Körper nach und nach diese Tätigkeit verliert. Sie deuten auch darauf hin, daß das Antitrypsin in Beziehung zum Trypsin des Pankreas steht: Sinken des Antitrypsin-gehalts geraume Zeit nach der Pankreasexstirpation, Steigen desselben nach Trypsin-verfütterung und wiederum Sinken nach Weglassen der Präparate. (Biochem. Ztschr. 25. 494—504. 1/6. [6/4.] Wiesbaden. Inn. Abt. d. städt. Krankenhauses.)

RONA.

**Boleslawa Stawska**, *Studie über das Cobragift und das antitoxische Serum*. Verfasserin beschreibt die *Wrkg. des Cobragiftes* auf Blutdruck u. Respiration. Der kurative Effekt des antitoxischen Serums zeigt sich nur, wenn die Seruminjektion ziemlich lange vor dem Auftreten der wesentlichen Vergiftungserscheinungen erfolgt, nachher ist die Wrkg. bloß eine präventive. Das Verhalten des Cobragiftes u. Gegengiftes bei verschiedenen Temp. (vgl. Original) ergab wesentliche Differenzen gegenüber den Feststellungen anderer Forscher. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1539—41. [6/6.\*].)

GUGGENHEIM.

**H. Bierry und Albert Ranc**, *Über die diastatische Spaltung der Lactose-derivate*. (Vgl. BIERRY u. GIAJA (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 268; C. 1908. II. 861.) Die *Lactase* des Helixdarmsaftes spaltet das Nitrat des *Lactoseaminoguanidins* ( $C_{12}H_{22}O_{10}$ )( $CN_4H_4$ ),  $HNO_3$  ( $[\alpha]_{D20} = +8,4^\circ$  in 1%ig. Lsg., F. 225—227°; vgl. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3613), das *Lactosesemicarbazon*,  $C_{13}H_{25}N_3O_{11}$ ,  $2H_2O$  (MAQUENNE, GOODWIN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1075; C. 1904. I. 1487) und den *Lactoseharnstoff*,  $C_{12}H_{22}O_{10}(N \cdot CO \cdot NH_2)$ ,  $H_2O$  (SCHOORL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 1903; C. 1903. I. 1097), in Galaktose und den beziehungsweise Glucosederivaten (Glucoseaminoguanidin, Glucosazon und Glucoseharnstoff). (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1366—68. [23/5.\*].)

GUGGENHEIM.

**A. Chauveau und Contejean**, *Gleichzeitigkeit der Bildung und Ausscheidung stickstoffhaltiger Abbauprodukte bei Personen im nüchternen Zustand*. Die an Hunden ausgeführten Verss. beweisen, daß Vorgänge, welche den Eiweißstoffwechsel befördern, ihren diesbezüglichen abbauenden Einfluß sofort geltend machen. Da die N-haltigen Abbauprod. innerhalb kurzer Zeit ausgeschieden werden, so kann ihr Ansteigen im Harn entscheiden, ob ein physiologischer Prozeß den Eiweißstoffwechsel beeinflusst. In dieser Hinsicht zeigte sich die Muskelarbeit unabhängig vom Eiweißstoffwechsel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1478—84. [6/6.\*].)

GUGGENHEIM.

**R. Luzzatto und G. Satta**, *Über das Verhalten der Jodoso- und Jodo- und Jodnumderivate im tierischen Organismus. II. Teil. Verhalten des Jodobenzols*. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 554; C. 1910. I. 753.) Die Giftigkeit des Jodobenzols ist viel geringer als die des Jodosobenzols. Es zeigt sich auch in 5-mal so starken Dosen an Hunden und Kaninchen unschädlich. Die geringere Giftigkeit ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß es im Organismus leichter als Jodobenzol zu Jodbenzol reduziert wird. Letzteres gelangt als *Acetyljodphenylmercaptursäure*,  $JC_6H_4S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  zur Ausscheidung. Durch Verss. an Fröschen ließen sich keine curareähnlichen Wrkkg. feststellen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 241

bis 253. 15/3. [November 1909] Turin. Chem. Abt. d. Inst. f. allg. Pathol. Camerino. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Wilhelm Wiechowski**, *Das Schicksal intermediärer Harnsäure beim Menschen und der Allantoingehalt des menschlichen Harns; nebst Bemerkungen über Nachweis und Zersetzlichkeit des Allantoins*. Aus Verss. des Vfs. ergibt sich, daß das Allantoin des menschlichen Harnes nicht von präformiert mit den purinhaltigen, animalischen Nahrungsmitteln eingeführtem Allantoin abstammen kann. Weitere Überlegungen und Unterss. (vgl. Original) führen dazu, an seiner Anschauung, den Einwänden SCHITTENHELMS gegenüber, festzuhalten, daß nämlich die intermediäre Harnsäurezersetzung im Menschen qualitativ ebenso verläuft, wie in den übrigen Säugetieren, d. h. in einer Oxydation zu Allantoin besteht, aber quantitativ so zurücktritt, daß als Hauptprod. des intermediären Purinstoffwechsels des Menschen die Harnsäure angesehen werden muß. — Die Unters. der Harne von zwei Gichtkranken ergab, daß bei diesen die tägliche Allantoinausscheidung in normalen Grenzen sich bewegte.

Zur Methodik der Allantoinbestimmung. Bei der quantitativen Best. des Allantoins ist die Reinigung mit Tierkohle ganz unstatthaft, da die Adsorption des Allantoins durch Tierkohle eine sehr große ist. — Die N-Best der Hg-Fällung soll nur als Kontrolle angewendet, und das Allantoin selbst rein, krystallisiert zur Wägung gebracht werden. Die Vorbedingungen der Quecksilberacetatfällung müssen streng eingehalten und ihre Erfüllung durch Prüfung des Filtrats mit verd. Allantoinlg. stets kontrolliert werden. Neben Freiheit der zu fällenden Fl. von allen mit Phosphorwolframsäure und Bleiessig fällbaren Stoffen, von HCl,  $H_3PO_4$ ,  $NH_3$  gehört zu diesen Vorbedingungen auch mäßige Harnstoffkonzentration und ein nur kleines Volumen. — Extra corpus ist das Allantoin in Lsg. verhältnismäßig leicht zersetzlich. Sehr rasch geht die Zers. reiner Lsgg. beim Kochen vor sich. Die Prodd. der Zers. sind wahrscheinlich Glyoxylsäure, Harnstoff, Oxalsäure und  $NH_3$ . Rasch ist auch die Zers. in alkal. Medien. Dadurch wird die passive Entstehung von Oxalsäure im Organismus über die Glyoxylsäure nahegelegt. Frische Allantoinlgg. geben in ausgesprochener Weise die für Glyoxylsäure charakteristische Violettfärbung, wenn man sie mit etwas Pepton versetzt u. mit konz.  $H_2SO_4$  unterschieht. Die Glyoxylsäurerk. wird noch gegeben von Purinen (Harnsäure, Kaffein, 1,3,7-Trimethylharnsäure) wie von Kreatin, Kreatinin, Glykokoll. (Biochem. Ztschr. 25. 431—59. 1/6. [31/3.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**W. Henneberg**, *Der Glykogengehalt bei verschieden ernährten Kulturhefen*. In einer großen Anzahl von Verss. hat Vf. den *Einfluß des Nährbodens auf die B. von Glykogen in Hefe* festgestellt. Je 100 ccm 10% ig. Rohrzuckerlsg. mit verschiedenen Zusätzen (N-freie Salze, N-haltige Verbb. ohne u. mit Zusatz anderer Salze) wurden mit 1 g glykogenfreier Hefe geimpft. Nach 24—48-stdg. Stehen wurde mit Jod auf Glykogen geprüft und u. Mk. das „normale“ oder „unnormale“ (vergleiche Wehschr. f. Brauerei 24. 542; C. 1908. I. 56) Aussehen der Hefezellen beobachtet. In einer zweiten Reihe von Verss. wurde mit Würze ohne und mit Zusatz von N-Verbb. gearbeitet. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Glykogen kann in normalen oder unnormalen Zellen vorkommen — Glykogen wird auch in reinem Zuckerwasser und bei unzureichender Ernährung aufgespeichert, der Glykogengehalt ist daher weder ein Beweis für normale Beschaffenheit der Zellen, noch für normale Zus. der Nährlg. — Hefegifte wie anorganische  $NH_4$ -Salze u. Peptone verhindern

die B. von Glykogen. — Eiweißreiche Hefezellen (über 53% Protein) enthalten meist wenig oder kein Glykogen, so daß Glykogenmangel unter günstigen Bedingungen als Zeichen von Eiweißreichtum anzusehen ist. Glykogenarme Hefen sind also als Preßhefen entweder schlecht (alte Hefen) oder wertvoll (eiweißreich). (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 242—49. 26/5.; Wehschr. f. Brauerei 27. 265—68. 4/6. Berlin. Techn.-wiss. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) PINNER.

**G. Seliber**, *Über die Symbiose des Bacillus butyricus in Kultur mit anderen anaeroben Mikroorganismen* (vgl. S. 338). Bei Anwendung verschiedener Kulturböden (vgl. Original) wurden symbiotische Kulturen von Bac. butyricus + bac. perfringens und bac. butyricus + bac. putrificus in verschiedener Weise beeinflusst. Wenn die Menge der flüchtigen SS. als Maß der Wachstumsenergie des Bac. butyricus betrachtet wird, so zeigt sich, daß die Menge der Buttersäure größer ist in den Mischkulturen, wo die Entw. des Bac. perfringens oder Bac. putrificus gehemmt wird. In den Mischkulturen butyricus + putrificus, wo Bac. butyricus geschwächt wird, zeigt sich eine Abnahme der flüchtigen SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1545—48. [6/6.\*].) GUGGENHEIM.

**Jean Bielecki**, *Über die Veränderlichkeit der proteolytischen Kraft des Rauschbrandbakteridiums*. Die Vers., die proteolytische Aktivität von Rauschbrandbakterien durch Auswahl aus einer Peptonkultur zu steigern, gaben ein gegenteiliges Resultat. Im peptonfreien Milieu FRANKEL bleibt das proteolytische Vermögen besser erhalten und zeigt bisweilen eine Zunahme. Die eiweißlösende Kraft einer Kultur, die sich in Gegw. von autolytisch zerfallenden älteren Bakterien entwickelt, zeigt bald eine Steigerung, bald eine Abnahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1548 bis 1550. [6/6.\*].) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Jules Courmont, Th. Nogier und Rochaix**, *Enthält das durch ultraviolette Strahlen sterilisierte Wasser Wasserstoffperoxyd? Sterilisierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 160; C. 1909. II. 788.) Die baktericide Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf die Mikroben des W. ist direkt; sie ist weder auf die Bldg. von Ozon, noch auf die von Wasserstoffperoxyd zurückzuführen. Um sich zu überzeugen, daß  $H_2O_2$  nicht die Ursache der sterilisierenden Wrkg. ist, untersuchten die Vff. Wasser, das 20 Minuten und länger mittels einer eingetauchten Quarzquecksilberlampe bestrahlt wurde, auf  $H_2O_2$  (mit KJ-Stärkelsg., m-Phenylendiaminchlorhydrat in ammoniakalischer Lsg. etc.); es wurde keine Spur  $H_2O_2$  gefunden.

Um W. zu sterilisieren, das mit 1800000 Colibacillen pro Liter verunreinigt ist, muß man pro Liter 80 cem einer Lsg. zusetzen, die 1,188 g reines  $H_2O_2$  pro Liter enthält; die Sterilisierung ist dann erst nach 3 Stdn. vollständig, während ultraviolette Strahlen unter den gleichen Bedingungen in wenigen Sekunden sterilisieren. Die erwähnte Dosis  $H_2O_2$  ist 6000 mal stärker (abgesehen von der nötigen Einwirkungsdauer von 3 Stdn.) als die Menge  $H_2O_2$ , die von CERNOVODEANU und V. HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 549; C. 1910. I. 1739) nach 30 Minuten Bestrahlung nachgewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1453—54. [30/5.\*].) BUGGE.

**H. Droop Richmond**, *Die Zusammensetzung der Milch*. (Vgl. Vf., The Analyst 34. 208; C. 1909. II. 53.) Es wurden 1909 im Laboratorium der Aylesbury Dairy

Company 36926 Proben Milch untersucht, von denen 18519 Proben von Farmen stammten; die Zus. dieser letzteren Proben wird angegeben. Der Fettgehalt war im Mai und Juni am niedrigsten, im Oktober und November am höchsten; der Unterschied zwischen Morgen- und Abendmilch betrug 0,41%. Die mittlere Zus. war: D. 1,0321, Trockensubstanz 12,66%, Fett 3,74%, fettfreie Trockensubstanz 8,92%. Zur Beurteilung der Unverfälschtheit von abgerahmter Milch dient die fettfreie Trockensubstanz, für die ein Mindestgehalt von 8,7% vorgeschlagen wird. Zur Berechnung der Zus. des Rahms (oder der Milch) aus dem ein Käse hergestellt worden ist, aus dem Protein- und Fettgehalt des Käses verfährt Vf. wie folgt: Es sei 49,5 der Gehalt eines Käses in % an Fett, u. 4,1 der Gehalt in % an Protein, dann enthielt der zu 100 Tln. Käses verwendete Rahm  $4,1 : 0,3 = 13,7$  g fettfreie Trockensubstanz und  $13,7 : 0,104 = 132,7$  g W.; dazu treten 49,5 g Fett, so daß  $13,7 + 132,7 + 49,5 = 195,9$  g Rahm verwendet worden waren. In Prozenten ergibt dies 7,0% fettfreie Trockensubstanz u. 25,3 + 0,25 (zur Ausgleichung eines Verlustes hinzuzufügen) = 25,5% Fett. — *Eselmilch* zeigte folgende Zus.: D. 1,0340. Trockensubstanz 9,72%, Fett 0,90%, Milchzucker 6,49%, Protein 1,68%, Asche 0,45%. Der Säuregrad betrug 4,6°, die Aldehydzahl 10,9°. (The Analyst 35. 231 bis 237. Juni. [4/5.\*]) RÜHLE.

**John Golding und S. G. Paine**, *Bemerkung über die Zusammensetzung der Milch von Kühen, die auf mit Phosphat und Kali gedüngten Weiden gehalten worden waren*. Vergleichende Verss. ergaben, daß Düngung mit Superphosphat und Kali (als Sulfat) anscheinend ohne Einfluß auf den Gehalt der Milchasche an  $P_2O_5$  und KOH ist. (The Analyst 35. 246—47. Juni. [6/4.\*]) RÜHLE.

**Franz Zetzsche**, *Die in Dresden zum Ausschank kommenden bayrischen Biere*. In 2 Tabellen teilt Vf. die Ergebnisse einer im Frühjahr dieses Jahres vorgenommenen Prüfung der in Dresden zum Ausschank kommenden bayrischen Biere mit. Bei allen untersuchten Bieren zeigt sich eine bedeutende Abnahme im Stammwürzegehalt, neben der eine ebenfalls teilweise bedeutende Abnahme des Alkoholgehalts läuft, während der Extraktgehalt schwankt u. sich im Laufe der Jahre nur wenig geändert hat, d. h. die nährenden Stoffe der Biere sind auf der früheren Höhe geblieben. Auch der Vergärungsgrad ist meist gesunken u. hat bei einzelnen Bieren 10% eingebüßt. (Pharm. Zentralhalle 51. 523—24. 16/6. 634. 14/7.) HEIDUSCHKA.

**Ed. Spaeth**, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel*. Vf. erörtert eingehend die künstliche Färbung von Fleisch u. Fleischpräparaten. Zum Schluß gibt er eine kritische Zusammenstellung der bekannteren Methoden zum Nachweis der Farbstoffe und Konservierungsmittel in Wurst und Fleischwaren. (Pharm. Zentralhalle 51. 467—72. 2/6. 495—501. 9/6. 525—34. 16/6. 557—60. 23/6. 584—87. 30/6. 614—18. 5/7. 635—38. 14/6.) HEIDUSCHKA.

## Agrikulturrechemie.

**G. de Angelis d'Ossat**, *Über den leicht zu bewässernden Leucitboden*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 154; C. 1910. I. 1544.) Vf. zieht aus seinen früheren Verss. Folgerungen für den praktischen Landwirtschaftsbetrieb bezüglich Wässerung und der durch reichliches W. den Pflanzen, bezw. dem Boden entzogenen Mengen  $K_2O$  und  $P_2O_5$ . Wegen des ganz speziellen Inhalts der Arbeit sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 575—78. 1/5.) ROTH-Cöthen.

**B. Heinze**, *Bodenbakteriologische Untersuchungen*. Die Fortsetzung früherer Verss. über die *Brache* (KRÜGER u. HEINZE, Landw. Jahrb. 36. 383; C. 1907. II. 726) hat gezeigt, daß wiederholte Bearbeitung den Organismengehalt begünstigte, daß der Abbau der organischen Substanzen durch  $P_2O_5$  und  $K_2O$  wesentlich gefördert wurde, daß eine Zufuhr von Stroh, Zucker, Stärke u. organischen N-Verbb. den Keimgehalt erhöhten, während Salpeter und Ammoniumsulfat nicht nennenswert wirkten, und daß durch die Brache in erster Linie Pektin-, Cellulose- und Humusvergärer,  $NH_3$ - und Nitratbildner und Azotobakter gefördert werden.

Das ebenfalls fortgesetzte Studium der *Stickstoffassimilation* (Landw. Jahrb. 35. 889; C. 1907. I. 744) ergab, daß für die N-Assimilation durch Azotobakter u. andere Organismen die Ggw. reichlicher Mengen organischer Substanz, der nötigen Mineralstoffe und eine neutrale oder schwach alkal. Bodenrk. erforderlich ist. Das herabgesetzte oder verloren gegangene N-Bindungsvermögen läßt sich durch geeignete Passagekulturen regenerieren. Auf die Entw. und N-Assimilation von Azotobakter wirken Humusstoffe und  $P_2O_5$  besonders günstig. Der assimilierte N unterliegt meist wieder einer ziemlich schnellen Aufschließung. Auf die Verss. mit *Knöllchenorganismen* und Leguminosenkulturen kann hier nur verwiesen werden. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 314—43. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

**H. Svoboda**, *Vergleichende 3jährige Versuche mit Thomasmehl und Knochenmehl auf Wiesen*. Bericht über die Ergebnisse von 7 in verschiedenen Gegenden des Landes einheitlich angestellten Parzellenverss. Die Grunddüngung mit 40%ig. Kalisalz und Chilesalpeter wirkte im 1. Jahre sehr gut, hielt aber nicht vor, während die neben der Grunddüngung gegebene  $P_2O_5$  im Anfang wenig auffälligen Erfolg hatte, im 2. und 3. Jahre dagegen gute Nachwrrkgg. aufwies. Die Unterschiede zwischen beiden *Phosphorsäuredüngern* waren nicht bedeutend. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 519—35. Mai. Klagenfurt. Lab. der Landes-Vers.-u. Lebensm.-Unters.-Anst.)

MACH.

**Hjalmar von Feilitzen**, *Einige Düngungsversuche auf Moorboden mit dem sogenannten Palmaerphosphat, ein neues, auf elektrolytischem Wege hergestelltes Phosphorsäuredüngemittel*. (Vgl. SÖDERBAUM, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 506; C. 1908. II. 92.) Das neue *Phosphat* hat sich bei mehrjährigen Feld- und Vegetationsverss. mit Hafer, Peluschken, Lupinen, Kartoffeln und Kohl auch auf Moorboden als gleichwertig dem Superphosphat und Thomasmehl gezeigt. (Journ. f. Landw. 58. 33—43. 17/5. Jönköping.)

MACH.

**W. Schneidewind**, *Siebenter Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt*. (Unter Mitwirkung von D. Meyer, F. Münter, J. Graff und W. Gröbler.) (Vgl. Landw. Jahrb. 36. 569; C. 1907. II. 1011.) Von den bei *Feldverss.* gewonnenen Ergebnissen, die zum Teil mit denen der früheren Jahre zusammengefaßt werden, lassen sich nur einzelne im kurzen Auszug wiedergeben. Es wurden studiert: der Feuchtigkeitsgehalt der *Böden* unter dem Einfluß der Art der Pflanze und der Düngung, die Wrkg. der einzelnen Nährstoffe: *Stickstoff*, *Phosphorsäure* und *Kali*, die Wrkg. und Verwertung des *Stalldüngers*, die Ausnutzung der in den künstlichen Düngemitteln und im Stallmiste enthaltenen Nährstoffe, das Verhältnis zwischen Zufuhr und Entzug der Nährstoffe (Raubbau), die Wrkg. und Verwertung der *Gründüngung* und die Ausnutzung des in ihr enthaltenen N. Bei Verss. über das Umbrechen der Stoppel nach der Ernte oder im Spätherbst wurden im 1. Falle bei Rüben stets höhere Erträge erzielt als im 2., während bei Kartoffeln das Umgekehrte der Fall war. Wahrscheinlich ist der bei früherem Umbrechen reichlicher gebildete und versickerte *Salpeter-N* von den tief wurzelnden Rüben noch aus-

genutzt worden, von den Kartoffeln nicht. Bei vergleichenden Verss. über die Wrkg. der N-Dünger hat der *Chilesalpeter* durchschnittlich am besten abgeschnitten, der norwegische *Kalksalpeter* wirkte fast genau so gut, *Ammoniumsulfat* zeigte im Mittel 90% der Wrkg. des Chilesalpeters, auf die Mehrerträge bezogen, während die *Kalkstickstoffe* auf Sand- und lehmigem Sandboden keine befriedigende, auf besserem Boden, mit Ausnahme bei Rüben, eine gute Wrkg. ergaben. Im Vergleich zu den Staßfurter *Kalisalzen* ergab *Phonolith* keine oder nur eine schwache Wrkg., drückte jedoch den Stärkegehalt der Kartoffeln nicht herab. Der Vergleich einer Fruchtfolge mit *Brache* zu einer solchen mit Erbsen fiel zugunsten der letzteren aus. Auf die Verss. über die Behäufelung des Getreides, den Anbau von *Serradella* und *Lupinen* auf schwerem, ungeimpftem Boden und die Sortenanbauverss. kann nur verwiesen werden. Bei den Sortenanbauverss. mit *Weizen* wurde auch die *Backfähigkeit* und der Einfluß der Düngung hierauf verfolgt.

Von den *Fütterungsversuchen* haben die Verss. über die Verwertung der *Trockenkartoffeln* durch wachsende Mastschweine zu sehr günstigen Ergebnissen geführt. Nach weiteren Verss. über die an wachsende Mastschweine zu verabreichenden *Eiweißmengen* können als ausreichend angesehen werden, auf 1000 kg Lebendgewicht berechnet, bei einem Gewicht der Tiere von 30—50 kg: 4,5 kg, bei 50—75 kg: 3,5 kg, bei 75—100 kg: 3,0 kg, über 100 kg: 2,5—2,0 kg verdauliches Eiweiß. *Sojabohnenmehl* hat sich als ein für wachsende Mastschweine sehr gut brauchbares Futtermittel erwiesen. Bei Mastrindvieh äußerte die freie Bewegung keinen ungünstigen Einfluß auf die Gewichtszunahme. Verss. mit Mastrindvieh über die Wrkg. der in den Kraftfuttermitteln und den Rauhfutterstoffen enthaltenen verdaulichen Nährstoffe haben zu einem Ergebnis nicht geführt. Bei Verss. mit wachsenden Masthammeln über die Ausnutzung von *Kiefernnadelfutter* schnitt dieses Futtermittel erheblich schlechter ab als Weizenkleie und auch viel schlechter als Wiesenheu. Wahrscheinlich ist hieran der hohe Gehalt an zermahlenden Zweigenden Schuld gewesen. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 1—207. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

#### W. Schneidewind, D. Meyer, F. Münter und J. Graff, *Stickstoffversuche*.

Die bei Vegetationsverss. gewonnenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im Vergleich zu dem durch *Chilesalpeter* erzeugten, gleich 100 gesetzten Mehrertrag betrug die relative Wrkg. von *Ammoniumsulfat* 93, von norwegischem *Kalksalpeter* 96, von *Kalkstickstoff* und *Stickstoffkalk* auf Böden mit genügenden Mengen von abschlämmbaren Bestandteilen 85, von *Tierguano* 67, von *Fischmehl* 73, von *Fleischmehl* 71, von *Blutmehl* 56, von *Hornmehl* 55, von *Ledermehl* 15. Bei Oberflächendüngung mit *Ammoniumsulfat* und *Kalkstickstoff* traten N-Verluste auf einem kalkärmeren Sandboden nicht ein, auf einem kalkreichen Boden nur beim  $\text{NH}_3$ -Salz. Die Verluste werden bei einem höheren Tongehalt des Bodens herabgedrückt. Auf Naturböden waren weder die natürlichen *Zeolithe* des Bodens, noch die zugesetzten stark absorbierenden künstlichen *Zeolithe* imstande, nachweisbare Mengen von *Ammoniakstickstoff* für eine längere, über eine Vegetationsperiode hinausreichende Zeit festzulegen. Die *Gründüngung* in Form von Gelbklee wirkte besser als die in Form von Erbsen, Bohnen u. Wicken, besonders auf dem weniger durchlüfteten Lehmboden. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 209—36. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

W. Schneidewind und D. Meyer, *Phosphorsäureversuche*. Bei Gefäßverss. hat sich gezeigt, daß in Böden mit einem guten Kalkgehalt, aber geringem Gehalt an Fe und Al die *Thomasmehl*, *Präcipitat*- und *Superphosphatphosphorsäure* auf eine lange Reihe von Jahren ihre Wirksamkeit beibehält. Eine Vorratsdüngung

mit Superphosphat brachte im 1. u. 2. Jahre höhere, im 3.—5. Jahre gleiche, im 6. u. 7. Jahre niedrigere Erträge wie die mit Thomasmehl. Die Vorratsdüngung mit Superphosphat lieferte den Pflanzen größere Mengen an  $P_2O_5$ , während die  $P_2O_5$  des Thomasmehls haushälterischer von den Pflanzen verwertet wurde. *Agrikulturphosphat* wirkte auf einem Lößlehm Boden nur sehr schwach u. lieferte den Pflanzen nur sehr geringe  $P_2O_5$ -Mengen. Durch Mischen mit Kalkstickstoff wird die Wrkg. des Superphosphats beeinträchtigt. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 236—47. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

**W. Scheidewind, D. Meyer und F. Münter, Kaliversuche.** Bei den in Töpfen gezogenen Versuchspflanzen (Kartoffeln, Sommerweizen und Kleegrasgemisch) hat *Phonolith* im Vergleich zu Chlorkalium und Kaliumdicarbonat eine sehr schwache Wrkg. gezeigt. Selbst das in HCl l. Phonolithkali wirkte bei weitem nicht so gut und lieferte den Pflanzen nicht annähernd die Kalimenge wie die genannten Kaliumsalze.

Eine Beidüngung von Chlornatrium und Natriumsulfat zu einer geringen Gabe von in W. l. kieselurem Kalium steigerte die Futterrübenproduktion ganz erheblich, während die entsprechenden Magnesiumsalze diese Wrkg. nicht äußerten,  $MgCl_2$  sogar nachteilig wirkte. NaCl u.  $MgCl_2$  erhöhten die Ausnutzung des Bodenkalis, ohne daß das letztere den Ertrag steigerte. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 247—53. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

**D. Meyer, Kalk- und Magnesiaversuche.** 1. Die Abhängigkeit des Maximalertrages von einem bestimmten Verhältnis von CaO : MgO im Boden konnte weder bei den Böden mit mehr CaO als MgO, noch bei den Böden mit mehr MgO als CaO bestätigt werden (Versuchspflanzen Buchweizen und Hafer). Die Korrektur eines durch die Düngung gegebenen Magnesiaüberschusses erniedrigte sowohl den Ertrag an Buchweizen wie an Hafer. — 2.  $MgSO_4$  u.  $MgCl_2$  zeigten wie NaCl bei ausreichendem MgO-Gehalte des Bodens eine günstige Wrkg. zu Getreide, nicht dagegen zu den Hackfrüchten und Futterpflanzen. — 3. Bei höheren Gaben (2%) wirkte  $MgCl_2$  ebenso wie NaCl schädlicher als  $MgSO_4$ . Die Schädigung ist um so größer, je leichter der Boden, und je niedriger der Kalkgehalt ist. — 4. Für die *Kalkbedürftigkeit* eines Bodens ist außer dem CaO-Gehalt auch seine Rk. von Bedeutung. Neutrale Böden wiesen bei einem relativ niedrigen Kalkgehalt oft keine Wrkg. des Kalkes auf. Bei Böden mit höherem CaO-Gehalt war auch bei saurer Rk. eine direkte Kalkwrkg. nicht vorhanden. Saure Böden sind aber für einen n. Verlauf der chemisch-biologischen Vorgänge u. für die Wrkg. physiologisch-saurer Düngemittel von Nachteil, so daß auch bei ausreichendem CaO-Gehalt eine dem Säuregehalt angemessene Kalkung notwendig ist. — 5. Auf einem sauren CaO-armen Boden wirkte  $CaCO_3$  u.  $MgCO_3$  günstig,  $CaSO_4$  nachteilig. (Landw. Jahrb. 39. Erg.-Bd. III. 254—98. Halle a/S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

**L. Bernardini, Funktion des Mangans bei der Düngung.** Auf Grund seiner Vers. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Wrkg. des Mn in erster Linie in seiner Fähigkeit besteht, eine Löslichkeit des Ca und Mg auch aus seinen unlöslichsten Verb. zu bewirken. Man kann also eine Mangandüngung auch als eine indirekte Kalk-Magnesiadüngung betrachten. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 217—40. [März] Portici. Landw. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

**L. Danesi und F. Scurti, Über die Verwendung der Maiskolbenspindeln in der Viehnahrung.** Die Maiskolbenspindeln enthalten wenig stickstoffhaltige Substanzen u. wenig Fett, sie sind jedoch geeignet, als Kohlenhydratfutter zu dienen.

Zu diesem Zweck ist es sehr vorteilhaft, die Spindeln vor dem Mahlen zu rösten. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 273—82. Rom. K. Landw. chem. Station.) HEIDUSCHKA.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**F. Cornu**, *Noch einmal: Zur Frage der Färbung des blauen Steinsalzes*. Vf. hat sich (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 33; C. 1908. I. 1850) der Meinung SIEDENTOPFFS angeschlossen, daß die Färbung des blauen Steinsalzes, der durch Alkalimetaldämpfe „additiv“ und der durch Kathodenstrahlen „subtraktiv“ gefärbten Salze, daß ferner die Färbung durch Radiumbestrahlung identisch und in allen Fällen durch freigewordenes Alkalimetall bedingt ist. Diese Meinung hält er gegenüber PRINZ (N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 187; C. 1910. I. 296) aufrecht unter Hinweis auf eigene und fremde Beobachtungen. Besonders wird darauf aufmerksam gemacht, daß das blaue Steinsalz der primären Salzablagerung fremd und an letztere gangförmig durchsetzende VV. gebunden ist, innerhalb deren der Gebirgsdruck wirksam war u. die Färbung begünstigende Gleitungen schuf. Schließlich hat PRECHT (Ztschr. f. anorg. Ch. 21. 1651; C. 1908. II. 822) nachgewiesen, daß Radiumemanationen in den Staßfurter Salzablagerungen eine große Rolle spielen u. das die Färbung bewirkende Agens sind. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1910. 324—31. 1/6.) ETZOLD.

**A. Johnsen**, *Untersuchungen über Krystallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen*. Natriumuranylacetat,  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$ . Brechungs-exponent für Na-Licht an rechtsdrehendem Krystall  $n_D = 1,50162$ , an linksdrehendem  $n_D = 1,50114$ . D. 2,562. Sieben Zwillingsgesetze. — Wasserhaltiges Natriumlithiumsulfat,  $3(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Hexagonal  $c : a = 0,89628$ . D. 2,009. — Magnesiumtartrat. 1. Neutrales Tartrat,  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin-hemimorph,  $1,29266 : 1 : 0,88254$ ,  $\beta = 81^\circ 32'$ . D. 1,67. Deutliche Pyroelektrizität. — Saures Tartrat,  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Rhombisch-hemidrisch,  $0,94818 : 1 : 1,69538$ . Vollkommene basale Spaltbarkeit. D. 1,72. — Nickelammoniumchlorid,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Rhombisch,  $0,97586 : 1 : 0,68672$ . Würfel u. Tafeln. D. 1,645. — Nickel-natriumuranylacetat,  $\text{NiNa}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3\text{COO})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin,  $0,53614 : 1 : 1,00139$ ,  $\beta = 89^\circ 48'$ . D. 2,354. Negative Doppelbrechung. — Chromglaserit,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ . Modifikation  $\beta$ . Monoklin,  $0,58327 : 1 : 0,89229$ ,  $\beta = 89^\circ 14'$ . D. 2,766. Optisch positiv. — Lithiumsulfat,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin-hemimorph,  $1,60352 : 1 : 1,67542$ ,  $\beta = 87^\circ 52'$ . D. 2,0652. Vorzügliche Spaltbarkeit nach {103}. — Linksdrehende Desmotropoantonigsäure u. rechtsweinsaures Antimonoxydcinchanin verwachsen stets mit den antilogen Polen. — Äthylester des Camphorylhydroxylamins. Aus Petroläther monoklin,  $1,38948 : 1 : 0,58699$ ,  $\beta = 75^\circ 50'$ . — Wegen der optischen und krystallographischen Einzelheiten dieser und einer großen Zahl nicht angeführter Verbb. und Minerale ist das Original einzusehen. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 23. 237—344; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 649—62. 7/6. Königsberg. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

**Ugo Panichi**, *Bournonit von Val di Castello (Pietrasanta)*. Vf. beschreibt eingehend V. und Krystallformen des für Italien seltenen Bournonits. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 690—95. 22/5.) ROTH-Cöthen.

**Werner und Fraatz**, *Samsonit, ein manganhaltiges Silbermineral von St. Andreasberg im Harz*. Anfänglich für Miargyrit gehaltene, stahlschwarze, rot durchscheinende, monokline Krystalle stellten sich nach der untenstehenden Ana-

lyse als neues Mineral, Samsonit, von der Zus.  $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{MnS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , also als neutrales Silbersulfoantimonit, heraus. Bezüglich der Entstehung wird an die Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Antimonsilber und ein Manganoxyd gedacht; war letzteres aufgezehrt, so entstand durch alleinige Umwandlung des Antimonsilbers Silberkies und Pyrrargyrit. Reichliches Mangan wurde auch in rosagefärbtem Apophyllit u. in blauschwarzem Kalkspat nachgewiesen.

Ag	Sb	Mn	S	Cu	Fe	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	Pb	As	$\text{SiO}_2$	Summe
45,95	26,33	5,86	20,55	0,18	0,22	0,41	0,46	Sp.	Sp.	Sp.	99,86.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 331—36. 1/6. Andreasberg-Clausthal.) ETZOLD.

**Fr. Stella Starrabba**, *Melilith in den Einschlüssen der Ätnalaven*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. beschreibt das bisher nicht beobachtete V. von *Melilith*, D. 2,934, Härte 5,5, dessen Menge allerdings zu einer chemischen Analyse nicht ausreichte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 755—58.) ROTHE-Cöthen.

**R. Görgey**, *Minerale alpiner Salzlagerstätten*. In Perneck bei Ischl, Hallstatt, Alt-Aussee, Dürnberg bei Hallein und Hall in Tirol werden außer dem allgemein verbreiteten Steinsalz, Anhydrit u. Gips, sowie dem jungen Glaubersalz u. Epsomit hier und da Polyhalit, Glauberit, Kieserit, Löweit, Blödit, Langbeinit u. Vanthoffit gefunden, deren Auftreten in dem Vortrag näher beschrieben wird. Der sehr grob-spätige Glauberit in Hallstatt wurde bis jetzt als Muriazit angesprochen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 29. 148—53. [10/1.\*]) ETZOLD.

**Kurd Endell**, *Über die Entstehung von Porzellanerde aus basischen Eruptivgesteinen*. Zur Unters. gelangte frischer und verwitterter Basalt, letzterer unter Wiesenboden, Torf u. Braunkohle lagernd, ferner Zwickauer Melaphyr, teils durch  $\text{CO}_2$ -reiche Grubenwetter, teils unter Steinkohle zersetzt. Die vergleichende Betrachtung der Analysen (s. das Original) läßt erkennen, daß die basischen Eruptivgesteine unter den angegebenen Verhältnissen im allgemeinen auf Kaolin zu zers. werden. Während Phosphorsäure, Eisen, Erdalkalien und Alkalien mehr oder weniger herausgelöst werden, wächst der Gehalt an Kieselsäure, Titan, Aluminium und W. Die Ggw. der durch Oxydation von schwefliger S. entstandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verhindert die Anreicherung der Tonerde, indem Aluminium als Sulfat fortgeführt wird. Die aus basischen Eruptivgesteinen entstandenen Rohkaoline zeichnen sich durch einen hohen Eisen- und Titangehalt aus. Zur Best. der Qualität und Quantität der in Moorwässern wirksamen Agenzien wurde durch direkte Titration mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  deren Gehalt an freier S. ermittelt (Durchschnittsergebnis 100 ccm sind 0,007 n-HCl sauer). Die bei der Titration störenden braunen Humuskolloide wurden ausgeschieden, indem dieselben beim Dialysator diesseits der Membran bleiben, während die Krystalloide (freie S. u. saure Salze) diffundieren. Als zersetzendes Agens ergab sich freie  $\text{CO}_2$ , die bei hinreichender Dauer der atmosphärischen Verwitterung auch vom Feldspat den Rest  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  zurückläßt. Für alle Zersetzungsprodd. war die Titanzunahme charakteristisch. Ti wurde in dem mit  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossenen Rückstand, der beim Abrauchen der Kieselsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. HF verbleibt, sowie in einem aliquoten Teil des Filtrates der Kieselsäure auf colorimetrischem Wege nach A. WELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2592) bestimmt. Nur durch Addition der beiden Werte wird Ti vollständig erhalten. Jene Best. gründet sich auf die Gelbfärbung saurer Titansäurelsgg. mit Wasserstoffperoxyd ( $\text{TiO}_3\text{-B.}$ ), deren Intensität dem Titansäuregehalt proportional ist, durch Wasserstoffperoxydüberschuß aber nicht verändert wird. Stark gelb gefärbte Ferrisalzlsgg. wurden mit Phosphorsäure entfärbt und dann in der Lag. das

Titan ungehindert nachgewiesen. Zur Herst. der Vergleichslsg. wurden 0,6003 g mehrmals umkrystallisiertes Titanfluorkalium ( $K_2TiF_6$ ) im Platintiegel wiederholt mit konz.  $H_2SO_4$  eingedampft, zur Lsg. in k. W. 8 ccm konz.  $H_2SO_4$  gebracht und auf 200 ccm verdünnt, so daß 1 ccm der Fl. 1 mg  $TiO_2$  enthielt. Zum Gebrauch wurde diese Fl. unter Zufügung von etwas Wasserstoffsperoxydsg. auf das Zehnfache verdünnt und davon z. B. 5, 10, 15 ccm in drei gleichen Zylindern auf weißes Papier gesetzt, während ein vierter Zylinder die unbekannt Lsg. enthielt. Die Vergleichung der Farbnuance macht keine Schwierigkeiten.

Da der chemischen Veränderung eine physikalische (Übergang vom krystalloiden in den kolloidalen Zustand) parallel geht, sollte auch letztere quantitativ bestimmt werden. Diese Best. gründete sich auf die Färbbarkeit der Kolloide durch organische Farbstoffe. Der lufttrockene Ton wurde in Canadabalsam gekocht u. dann ein Dünnschliff hergestellt. Das Färben erfolgte mit k. konz. Fuchsinlg. (12 Stdn.), das Auswaschen mit k. W. Auf der bei 280-facher Vergrößerung hergestellten Mikrophotographie kann dann durch Ausschneiden und Wägen der gefärbten und ungefärbten Partien das Verhältnis der Kolloide zu den Krystalloiden bestimmt werden. Augenscheinlich erfolgt zunächst ein Übergang vom krystalloiden in den kolloidalen Zustand, dann aber im Laufe der geologischen Zeiträume wieder eine Umwandlung des letzteren in den ersteren Zustand. Aus der Versuchstabelle liest Vf. heraus, daß Basalt bereits unter 20—30 cm dicker Wiesenschicht zur Hälfte in den kolloidalen Zustand übergeht. Im Torf wirken die zersetzenden Agenzien ( $CO_2$  und W.) stärker, man erhält 80% Kolloide. Ehe der Torf zu Braunkohle wird, erfolgt dann eine Umwandlung des kolloidalen Zustandes in den krystalloiden, so daß der Kolloidgehalt wieder abnimmt, was natürlich bei der durch Steinkohle erfolgten Zers. noch viel deutlicher in die Erscheinung tritt. (Sprechsaal 43. 278 bis 280. 12/5. 291—93. 19/5.)

ETZOLD.

**J. W. Waters**, *Radioaktive Mineralien in gewöhnlichen Gesteinen*. In einer früheren Abhandlung hat der Vf. gezeigt, daß die Radioaktivität der gewöhnlichen Gesteine durch geringe Beimengungen starker aktiver Mineralien bedingt wird. (Philos. Magazine [6] 18. 677; C. 1909. II. 1892.) Die mikroskopische Ausmessung dieser beigemengten Kryställchen ergab eine Abmessung, die von der gleichen Größenordnung war wie der Wirkungsbereich der  $\alpha$ -Strahlen. Daraus folgt, daß die in diesen Mineralien aufgespeicherte Heliummenge kleiner sein muß, als man nach dem Alter der Mineralien erwarten müßte, und daß daher der *Heliumgehalt* keinen Maßstab für das Alter ergibt. Tatsächlich fand STRUTT, daß die kleinen Kryställchen weniger Helium enthalten, als man sonst in Mineralien von gleicher Aktivität findet. (Philos. Magazine [6] 19. 903—4. Juni.)

SACKUR.

**E. Reuning**, *Diabasgesteine an der Westerwaldbahn Herborn-Driedorf*. Grobkörniger, hornblendefreier Diabas von Schönbach enthält große *Augite* von folgender Zus.:

$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$MnO$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	Summe
47,19	0,97	3,27	2,22	10,37	0,40	20,50	13,42	0,29	1,21	99,84.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 24. 390—459; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 648—49. 7/6. Gießen.)

ETZOLD.

**Roman Grengg**, *Der Diallagamphibolit des mittleren Kamptales*. Nach der Beschreibung ihres geologischen Auftretens werden die verschiedenen Vorkommen und deren Gemengteile namentlich optisch genau untersucht, sodann folgen Analysen, aus denen sich stoffliche Verwandtschaft mit einem Gabbromagma ergibt

und die Zuteilung zu den Katagesteinen (tiefste Zone) im Sinne GRUBENMANN'S, und zwar zu deren IV. Gruppe (Eklogite u. Amphibolite) gerechtfertigt erscheint. (TSCHERMAK'S min. u. petr. Mitt. [2] 29. 1—42. Wien.) ETZOLD.

**W. Demel**, *Die Diorite des Altwatergebirges*. Kurze mikroskopische Beschreibung und chemische Analysen der Diorite von Hohenberg bei Würbenthal u. vom Althackelsberg bei Zuckmantel. Chemisch herrscht fast vollkommene Übereinstimmung mit dem Diorit von Großsachsen im Odenwald. (Jahresbericht der Staatsoberrealschule in Troppau 1910. 1—4. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

**N. Chercheffsky**, *Über die Ermittlung der Herkunft der Naphtha oder ihrer Derivate*. Diese Ermittlung beruht auf der Koordination der Charakteristik der durch Fraktionierung auf  $\frac{1}{20}$  des Volumens erhaltenen, unterhalb 300° sd. Destillate. Zu beobachten sind: 1. die Dichte der bei 15° erhaltenen Fraktionen; 2. der Siedepunkt, den man erhält, wenn man annimmt, daß das Mittel der Temp., innerhalb welcher eine Fraktion destilliert, der Kp. ist, welcher der Dichte entspricht; die Kurve Dichten zu Siedetemp. gestattet die Berechnung des einer gegebenen Dichte entsprechenden Kp. und umgekehrt; 3. der Brechungsindex ist proportional der Dichte; die Kurven Refraktion zu Dichte sind Gerade; die Kurven Refraktion zu Temp. sind im Gegensatz dazu charakteristisch; 4. der Löslichkeitsgrad; bestimmt nach RICHE und HALPHEN, aber nicht nach einem Gewicht (4 g), sondern nach dem Volumen (z. B. 25 ccm), das man auf 100 ccm umrechnet; 5. die kritische Lösungstemp.; Temp., bei welcher eine Lsg. in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. A. von 96,5°, sich bei Abkühlung trübt; die Lsg. wird erhalten durch Erhitzen gleicher Volumina im verschlossenen Rohr bis zur Klarheit; 6. die Trübungstemp.; Temp., bei welcher eine aus gleichen Volumen bestehende Lsg. im geeigneten Mittel, z. B. Essigsäureanhydrid, die im offenen Rohr bis zur Klarheit erhitzt wurde, sich beim Abkühlen trübt; 7. die Jodzahl; erlaubt den photometrischen Nachweis von für die Ausbeute schädlichen Dissoziations- (Cracking-) und pyrogenen Destillationsprodd. von Schiefer, Boghead usw. Die Jodzahl für raffiniertes amerikanisches Erdöl, welches Dissoziationsprodd. enthält, variiert zwischen 20 u. 25, die bei Prodd. aus Schiefer zwischen 75 u. 110, für Leuchtöl zwischen 65 u. 75, für normale Derivate der Naphtha zwischen 0 u. 7.

Mit Tabellen dieser charakteristischen Mittelzahlen kann man sich rasch über die Herkunft eines Erdöls, sowie über die annähernde Zus. der Handelsmarken informieren. Der Vf. veröffentlicht eine Anzahl solcher, aus zahlreichen Verss. mit Erdöl jeder Herkunft zusammengestellten vollständigen Tabellen (mit um 0,010 wechselnden Dichten). (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1338—41. [23/5.\*]) BLOCH.

**E. Egger**, *Beiträge zur hydrochemischen Untersuchung des Rheins und seiner Nebenflüsse*. V. *Der Main*. Unter stetem Hinweis auf die geologischen Verhältnisse werden Analysen vom W. des Main u. seiner hauptsächlichsten Nebenbäche mitgeteilt u. weiterhin in einer Tabelle zusammengefaßt. VI. *Die vom Hundsrück in südöstlicher Richtung abfließenden Gewässer: Ellerbach, Gräfenbach und Gildenbach*. In derselben Weise wie der Main werden die genannten Bäche untersucht, außerdem wird an einer Tabelle gezeigt, welche Zus. verschiedene tertiäre Gesteinsschichten des Mainzer Beckens und deren Auszüge mit an CO<sub>2</sub> gesättigtem, destilliertem W. haben, um die Auslaugung des Kalkes zu demonstrieren. (Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde u. der Großh. geolog. Landesanstalt zu Darmstadt [4] 30. 87 bis 125. Mainz. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

**Wolf Johannes Müller**, *Notiz über die Radioaktivität des Brunnenwassers zu Mülhausen (Elsaß)*. Die Aktivität wird nach der Durchströmungsmethode gemessen.

Ein Zeichen von Ggw. von Thoremamanation wird nie beobachtet. Die Aktivität des W. ist rund 8 Macheinheiten, ein Wert so hoch, wie man ihn sonst nur an Heilquellen beobachtet hat. Nach dem Abfall liegt reine Radiumemanation vor. (Physikal. Ztschr. 11. 545—47. 15/6. [21/4.] Mülhausen (Elsaß). Städt. Chemie-Schule. Phys.-chem. Abt.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**Alfred Angot**, *Magnetische und elektrische Veränderungen in der Nacht vom 18. zum 19. Mai* (vgl. folgendes Referat). Die Änderungen des Erdmagnetismus und der atmosphärischen Elektrizität zeigten in Paris keinen ungewöhnlichen Charakter, ebensowenig wie Temp., Druck, Feuchtigkeit etc. der Atmosphäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1371—72. [23/5.\*])  
BUGGE.

**J.-A. Lebel**, *Beobachtung der Ionisation der Luft im geschlossenen Gefäß während des Durchganges des Halleyschen Kometen* (vgl. vorst. Referat). Die Zerstreuung im Inneren eines geschlossenen Zn-Gefäßes war zur Zeit des Durchganges des HALLEYSchen Kometen ein Minimum; ob beide Erscheinungen im Zusammenhang stehen, ist fraglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1372—73. [23/5.\*])  
BUGGE.

**Friedrich Berwerth**, *Oberflächenstudien an Meteoriten*. Die Oberfläche der Meteorsteine und Meteoriten wird lediglich auf mehr oder weniger weit gehende Anschmelzung zurückgeführt. Insbesondere wird für die Gruben und Näpfchen, da in deren Tiefe die geschmolzene Rinde fehlt, die Mitwirkung von Luftwirbeln, an welche DAUBRÉE dachte, in Abrede gestellt. Infolgedessen möchte Redner die Gruben nicht mit DAUBRÉE „Piezoglypten“ (d. h. durch Druck ausgehöhlt), sondern „Rhegmaglypten“ (d. h. durch Bruch ausgehöhlt) nennen. Die Oberflächenskulptur der Glasmeteoriten (Tektite, Moldavite, Bouteillensteine) vermag der Vortragende nicht mit dem typisch meteorischen Gewand, der Schmelzhülle, in Beziehung zu bringen, sondern denkt an chemische Korrosion, hervorgebracht durch lokale Verhältnisse des Fundgebietes. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 29. 153—68. [10/1.\*])  
ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**Rud. Michel**, *Anordnung eines Ammoniakdestillierapparates mit Laugenzuführung*. Der Zusatz der Lauge geschieht erst dann, wenn der App. fertig zur Dest. ist, derart, daß ein Verlust an  $\text{NH}_3$  ausgeschlossen ist; er eignet sich besonders für Massenunterss., sowie zur Dest. von Lsgg., die freies  $\text{NH}_3$  enthalten. Zu beziehen von C. GERHARDT in Bonn. (Chem.-Ztg. 34. 620. Bruckhausen [Rhein]. 14/6.)  
RÜHLE.

**Georg Finch**, *Ein neuer Apparat zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäureanhydrid in Oleumsorten*. Nachstehend beschriebener und skizzierter App., Fig. 7, besteht aus dem Verdünnungskolben A mit der Einsaugröhre  $a_1$ , der eingeschlifften Kapsel  $a_2$  und mit der Öffnung  $a_3$ , welche mit dem eingeschlifften Stöpsel  $a_3$  verschlossen werden kann, weiter aus dem Trichter B (mit Hahn  $b_1$ ), welcher in die Capillare  $c_1$  ausmündet. Der Trichter ist in dem Fortsatze der U-Röhre C eingeschmolzen und ist in die Öffnung  $a_4$  des Verdünnungskolbens eingeschlifften. Man trocknet den Verdünnungskolben sorgfältig, wägt geschlossen (ohne den U-Rohrtrichteransatz), entfernt die Kapsel  $a_2$  und den Stöpsel  $a_3$ , schiebt einen trockenen Schlauch über die Öffnung  $a_4$ , taucht die Einsaugröhre  $a_1$  in das zu analysierende Oleum und saugt je nach dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt etwa 10—30 g in den

Verdünnungskolben hinein. Man entfernt den Schlauch, läßt das Oleum aus der Einsaugröhre auslaufen, verschließt beide Öffnungen des Kolbens, entfernt durch Abspülen das an der Einsaugröhre haftende Oleum, trocknet und wägt. Nun entfernt man den Stöpsel  $a_3$ , setzt an dessen Stelle U-Röhre und Trichteransatz ein, öffnet den Hahn, füllt die U-Röhre mit W. nicht ganz zur Hälfte, drückt durch Blasen bei  $c_4$  die Hauptmenge des W. in den Schenkel  $c_2$  u. verschließt den Hahn. Dann füllt man den Trichter mit dest. W., öffnet den Hahn vorsichtig, läßt unter Schiefhalten des Apparates einen Tropfen auf die Wandung des Kolbenhalses fließen u. verschließt sofort. Durch die explosionsartige Rk. des W. mit dem Oleum wird Überdruck erzeugt, durch Abkühlen des Kolbens in fließendem W. von neuem Minderdruck, worauf man noch einen Tropfen zufließen läßt. Man wiederholt diese Operationen, bis ein direkt in das Oleum hineinfallender Tropfen keine Nebel von  $\text{SO}_3$  erzeugt. Man kühlt den App. nun unter fließendem W., spült den Inhalt sämtlicher Bestandteile in einen 1 l-Meßkolben, verd.

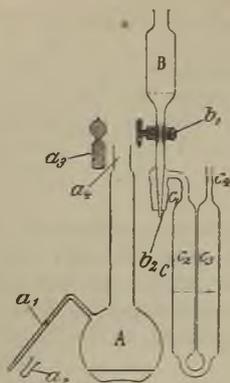


Fig. 7.

genau auf 1 l und titriert von dieser Lsg. mehrere Proben von z. B. 25 ccm mit  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

Die Vorteile der Methode sind folgende: Wägefehler bis zu 2 mg sind ohne Einfluß; die Wägungen können sehr schnell ausgeführt werden; dagegen nimmt das Verdünnen mit W. erheblich Zeit in Anspruch (bei 30 g 10–25%ig. Oleum 2–3 Min., bei hochprozentigem bis 20 Min.); auch die stärksten Oleumsorten lassen sich gefahrlos, leicht und genau bestimmen. — Der Apparat kann zur Analyse von allen rauchenden Säuren und Flüssigkeiten dienen.

Mit den nachstehenden Formeln lassen sich aus den Analysendaten bequem das gesamte und das freie  $\text{SO}_3$  berechnen. Ist  $\alpha$  % Gesamt- $\text{SO}_3$ ,  $z$  % freies  $\text{SO}_3$ ,  $a$  = ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH,  $f$  = Faktor der Lauge und  $p$  = Gewicht des titrierten Oleums, so ist:

$$\alpha = \frac{0,8007 \cdot a \cdot f}{p}; \quad z = \alpha - \frac{80,07(100 - \alpha)}{18016}$$

Der App. ist von Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN in Zürich zu beziehen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 167–68. 1/5. Techn.-chem. Lab. eidgen. Polytechnikum Zürich.)

BLOCH.

L. Gowing-Scopes, Die Verwendung von Trichloräthylen in der analytischen Chemie. An physikalischen Konstanten des  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  werden angegeben:  $D_4^0$  1,4996,  $D_4^{15}$  1,4762,  $D_4^{50,5}$  1,3997,  $K_p$  87,5°, Brechungsindex für Na-Licht bei 19,8°  $[N]_D = 1,4777$ , spezifische Wärme zwischen 20 u. 30° 0,256;  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  ist nicht brennbar. Es löst alle organischen Verb., die nicht zwei oder mehr Carboxyl- oder Hydroxylgruppen enthalten, sowie einige anorganische Stoffe; es kann unter gewissen Vorichtsmaßregeln erfolgreich zur Best. von Fett, z. B. in getrockneter Milch, verwendet werden. (The Analyst 35. 238–45. Juni. [4/5.\*])

RÜHLE.

P. Dutoit, Über die physikalisch-chemische Maßanalyse. (Vgl. Journ. de Chim. physique 8. 12. 27; C. 1910. I. 1638. 1639.) Im Prinzip kann man jede charakteristische Änderung einer physikalischen Konstanten bei den Umsetzungen an

Stelle eines Indicators zur physikalisch-chemischen Maßanalyse benutzen; doch sind das Leitvermögen und die Potentialdifferenz die geeignetsten physikalischen Größen. Mit ihnen kann man fast jede Substanz in fast jeder Konzentration bestimmen. Man kann die bekannten 1 m-Drähte als Meßinstrument benutzen, muß aber auf ein gutes Funktionieren des Unterbrechers achten. Arbeitet man mit größeren Mengen und achtet auf genaue Temperaturkonstanz, so wird die Methode genau, aber sehr auf Kosten der Einfachheit. Für gewöhnlich kann man einen Thermostaten entbehren. Bei der *Neutralisation* bietet die Leitvermögenstiration für gewöhnlich keine großen Vorteile vor der üblichen Indicatorstiration; ausgenommen, wenn die zu titrierenden SS. äußerst verd. sind oder es sich um die Best. von sehr schlechten Leitern handelt. Übersteigt die Hydrolyse des gebildeten Salzes nicht 10—20%, so kann man nach der Methode des Vfs. gut arbeiten. Schließlich kann die Methode Aufschlüsse geben, wenn es sich um ein Gemenge von SS. oder um mehrbasische SS. handelt. (Beispiel: *Titration eines Weindestillates*.) Bei Gemengen organischer SS. treten indessen Komplikationen ein. Zu zweit werden die Kurven diskutiert, die man beim Ersetzen einer S. oder Base durch eine stärkere erhält (z. B. *Titration von Pyridin- oder Ammoniaksalzen, Harn*). Im letzteren Fall liefert eine einzige Titration mehrere Bestst. zugleich; z. B. entspricht dem ersten Knickpunkt die Neutralisation der freien SS., dem zweiten der Ersatz des Ammoniaks durch eine starke Base, dem dritten der Ersatz einer stärkeren, aber weniger beweglichen Base (Kreatinin?) durch Na oder K. Titriert man denselben Harn mit HCl, so markiert sich der Ersatz der schwachen SS. des Harn durch HCl scharf.

Bei *Fällungsanalysen* indessen ist die Leitfähigkeitstiration weitaus von größtem Nutzen. Nur muß man auf Hydrolyse gut achten; so läßt sich wohl Uranyl nitrat gut bestimmen, aber nicht das Acetat. Ist ein *Erdalkalimetall* in kleiner Menge vorhanden, ein anderes im Überschuß, so fällt man letzteres durch ein geeignetes Silbersalz, z. B. Ba durch eine gesättigte  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. *Halogensalze* lassen sich mit  $\text{AgNO}_3$  bis in die größten Verdünnungen titrieren, Jodide in nicht zu verd. Lsgg. auch mit Thalliumsulfat. Fremdkörper stören, falls sie nicht mit  $\text{AgNO}_3$  reagieren, nicht, selbst wenn ihre Menge die 20—30-fache der Halogenide ist. Um alle drei Halogene nebeneinander zu bestimmen, versetzt man eine Partie mit einer bekannten Menge Rhodanid und titriert mit  $\text{AgNO}_3$ ; der letzte Knick gibt die Summe, der erste das Ende der  $\text{AgJ}$ -Fällung, der zweite das Ende der  $\text{AgBr} + \text{AgCNS}$ -Fällung. Einen zweiten Teil der Lsg. versetzt man mit viel Ammoniak u. titriert wieder mit  $\text{AgNO}_3$ : der Knickpunkt entspricht  $\text{J} + \text{Br}$ . Diese Trennung vom Cl ist scharf.

*Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranyl nitrat* nach der Methode des Vfs. ist etwas delikat (0,3—0,6 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  im l und ein n. Uranyl nitrat). Sehr gut eignet sich die Methode zur *Weinanalyse*. Man kann die Salze ohne Eindampfen und Veraschen bestimmen. (Cl,  $\text{SO}_4$ , Acidität, Phosphate, Ca.) Titriert man mit Bariumhydroxyd ( $\frac{1}{4}$ -n.), so kann man mehrere Stoffe nacheinander bestimmen: 1.  $\text{SO}_4$ , 2. Acidität, 3. Kolloidstoffe. Die ersten beiden Bestst. sind genau, schnell und von der Arbeitsmethode unabhängig. Titriert man mit NaOH, so tritt der Knick ein, wenn auch die Lsg. schon deutlich alkal. ist (Hydrolyse der Tannate). Mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  kann man die starken und die schwachen SS. einzeln bestimmen. Schließlich gibt der Vf. eine Formel an, die aus dem Gehalt an A., der Titration und dem Leitvermögen den Aschengehalt zu berechnen gestattet. Auf die qualitativen Schlüsse, die man aus der Leitfähigkeitstiration ziehen kann, sei nur hingewiesen. Weine derselben Gegend geben ähnliche Kurven. Bei Rosinenweinen beschlagen sich die Elektroden; der dadurch gesteigerte Widerstand prägt sich in einer Abflachung der Kurven aus.

BEHREND hat schon 1893 einige Titrationsen mit Hilfe von Potentialmessungen ausgeführt. Die Methode kann benutzt werden, wenn die Ndd. so stark absorbieren, daß man mit Leitvermögensmessungen nicht arbeiten kann. Der Vf. arbeitet mit einer schnell rotierenden Platinelektrode, die anodisch oder kathodisch mit  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Amp. polarisiert wird. Die Potentialdifferenz der rotierenden Elektrode gegen eine n. KCl-Elektrode wird gemessen, wobei die Lsg. in dem Heberrohr der Normalelektrode mit Stärke gelatiniert ist. Die Methode arbeitet noch rascher als die Leitfähigkeitstimation. Folgende Salze können so titriert werden: Haloide, Cyanide, Ferrocyanide, Sulfide, Hydroxyde, Gold-, Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Eisen- und in manchen Fällen Kobalt- u. Nickelsalze. Doch treten oft unvermutete Störungen ein. Gute Resultate erhält man bei der *Trennung der Halogene*, wo das Brom den unschärfsten Knick gibt. Jod läßt sich noch in Spuren bestimmen (z. B. im Halogen). Auch die *Bestimmung von Gold, Silber und Kupfer* geht gut (Ag mit einem Halogensalz, Ferrocyanid oder Sulfid, die beiden anderen Metalle nur mit Sulfid; beste Konzentration 0,01—0,3 g Metall pro l). Die Methode gestattet noch 1 mg pro l und weniger zu bestimmen: Der Knick der Kurve EMK.-ccm Fällungsmittel ist ganz scharf, auch wenn man keine Spur von Färbung beobachtet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. I—XXXIX. 5/6. [12/3.\*] Lausanne-Paris.) W. A. ROTH-Greifsw.

**O. Wawrziniok**, *Vorrichtung zum Befestigen von Probestücken auf dem Objektisch von Mikroskopen und zum Ausrichten von Schlißflächen*. Beschreibung (Abbildungen siehe im Original) einer hauptsächlich für größere oder langgestreckte Gegenstände (Flintläufe) bestimmten Vorrichtung, welche aus einer schraubstockartigen Klemme besteht, die mittels Preßschrauben nach allen Richtungen geneigt werden kann. (Metallurgie 7. 312—13. 22/5. Dresden.) GROSCHUFF.

**E. T. Allen und John Johnston**, *Über die genaue Bestimmung des Schwefels in löslichen Sulfaten*. Die Vff. haben die *Fällung als Bariumsulfat* studiert in Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ , die teils rein waren, teils versetzt mit wechselnden Mengen HCl und Alkalichloriden, bisweilen auch mit  $\text{NaNO}_3$ . Die drei wichtigsten Fehlerquellen liegen in der Löslichkeit des Nd. und in seiner Zus. Der Fehler bezüglich der Löslichkeit hängt hauptsächlich von der Menge der anwesenden freien S. ab; die Chloride von Na, K und  $\text{NH}_4$  üben einen ziemlich beträchtlichen Einfluß auf ihn aus; bei 0,2 ccm 20% HCl in 350 ccm Originalsg. beträgt er nur 1—2 mg; für Ndd. von 1 g oder mehr ist er zu vernachlässigen, für andere Ndd. steigt dieser Einfluß mit abnehmendem Gewicht des Nd. — Alle Ndd. von  $\text{BaSO}_4$  reißen wechselnde Mengen Alkalisulfate mit nieder; bei reinen angesäuerten Sulfaten etwa 0,5%; durch Alkalichloride kann diese Menge auf mehr als das Doppelte erhöht werden. Bei  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  betrug das absorbierte Maximum 0,75%. Die Korrektur dafür ist verhältnismäßig groß (1,25%), weil sich das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  beim Glühen vollständig verflüchtigt.  $\text{MgSO}_4$  wird von  $\text{BaSO}_4$  kaum absorbiert. Bei der Adsorption bilden sich wohl feste Lsgg. — Bei Fällung aus Alkalisulfatlsgg. enthält  $\text{BaSO}_4$  immer eine bestimmte Menge von „freier“  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche wahrscheinlich als saures Alkalisulfat aufgenommen wird. Ihre Menge steigt mit der anwesenden freien S. bis zu einem gewissen Punkt. Alkalichloride steigern ihren Betrag, so daß dieses die Hauptfehlerquelle werden kann. Der Fehler ist größer bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - als bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Ein solcher Nd. verlor z. B. 1,7%. — Sämtliche  $\text{BaSO}_4$ -Ndd. enthielten  $\text{BaCl}_2$ , bei langsamer Fällung (3—6 Min. für 2 g  $\text{BaSO}_4$ ) nur etwa 0,15% im nicht geglühten Nd., bei sehr rascher Fällung ein Vielfaches davon, und dann geht das Cl beim Glühen nicht vollständig heraus. Das  $\text{BaCl}_2$  wird wahrscheinlich durch Adsorption zurückgehalten. Die anderen Verunreinigungen

werden durch rasche Fällung vermindert. —  $\text{NaNO}_3$  (und wahrscheinlich auch andere Nitrate) werden mitgerissen und verursachen zu hohe Resultate.

Bei einer genauen Schwefelbest. sind für obengenannte Fehlerquellen Korrekturen nötig. Nitrate sind zu vermeiden, Chloride und  $\text{NH}_4$ -Salze soweit als möglich. Korrekturen für Okklusion und Löslichkeit können direkt ausgeführt werden, wegen der Flüchtigkeit muß eine zweite Fällung unter ähnlichen Bedingungen gemacht werden.

Die Vf. empfehlen nachstehende Bedingungen: Ansäuern der Lsg. ( $V = 350$  ccm) mit 2 ccm 2%ig.  $\text{HCl}$ ; Erhitzen zum Kochen; langsames Fällen (4 Min. für 2 g Nd.) unter bständigem Rühren (eventuell Regulierung der Menge durch eine Bürette); 18-stdg. Stehen; Filtrieren, Waschen, bis 25 ccm des Waschwassers mit  $\text{AgNO}_3$  eine kaum wahrnehmbare Opalescenz erscheinen lassen; sehr langsames u. vorsichtiges Verbrennen und Erhitzen über dem Brenner bis zur Gewichtskonstanz. An dem so erhaltenen Resultate sind entsprechende Korrekturen anzubringen, wie sie im Original angegeben sind. Eine gute unkorrigierte Best. erhält man durch rasche Fällung, aber nur infolge teilweiser Kompensation verschiedener Fehler. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 588—617. Mai [14/2.] Geophys. Lab. CARNEGIE Inst. Washington, D. C.)

BLOCH.

**Albert Bruno**, *Analyse des in der Agrikulturchemie benutzten Schwefels*. Der Vf. teilt den Entwurf für eine solche Methode mit. (Ann. des Falsifications 3. 129—31. April. Lab. Centr. Répress. des Fraudes.)

BLOCH.

**E. Collin**, *Über die Analyse des in der Agrikulturchemie benutzten Schwefels*. Der Vf. beschreibt die hauptsächlich in der Agrikulturchemie verwendeten Schwefelsorten, den sublimierten (Schwefelblumen) und gepulverten Schwefel und ihre unterscheidenden Merkmale, Farbe, Härte, Mikroskopie (ersterer zeigt schlauchförmige und blasenförmige Bestandteile, letzterem fehlen die blasenförmigen Bestandteile; Löslichkeit in  $\text{CS}_2$ , Handelswert). Weder die Methoden von CHANCEL, noch die von DOMERGUE, noch die mikroskopische geben allein genügende Resultate, sondern eher die mkr. Unters. in Verb. mit einer der anderen. Zu berücksichtigen ist, daß die frisch sublimierten Schwefelblumen etwa zu 33% unl. in  $\text{CS}_2$  sein können, daß die Unlöslichkeit beim Lagern sich auf 12% und tiefer erniedrigen kann, aber Proben mit weniger als 12% unl. S enthalten wahrscheinlich pulverisierten Schwefel. (Ann. des Falsifications 3. 132—38. April. Lab. Centr. Répression des Fraudes.)

BLOCH.

**P. Cazenave**, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid und eine neue Methode zur Feststellung ihres freien und gebundenen Zustandes*. Der Vf. gelangt bezüglich dieser Bestst. im Weine zu folgenden Schlüssen: Die Methode der direkten Oxydation mit Jod im Wein (RIPPERT) ist zu verwerfen. Die Methode der Dest., Auffangen des Destillates in überschüssiger Jodlsg. und Wägung als  $\text{BaSO}_4$  (HAAS) ist die genaueste. Von der Anwendung eines  $\text{CO}_2$ -Stromes hierbei kann ohne merklichen Verlust abgesehen werden. Eine volumetrische Rückbest. des Jods ist nicht angängig. Die Modifikation der Absorption in  $\text{NH}_3$  und volumetrische Best. durch Jod nach dem Ansäuern gibt einen geringen Verlust (von 8%); hierbei ist kein  $\text{CO}_2$ -Strom anzuwenden. Die Methode der Differenz der Best. der Sulfate vor und nach der Oxydation durch Jod gibt genaue Resultate. Man kann dem Wein die freie  $\text{SO}_2$  durch Kochen im Vakuum unterhalb  $50^\circ$  innerhalb 5 Min. entziehen und bestimmt so die zurückgebliebene (gebundene)  $\text{SO}_2$ . Die Differenz dieser Menge und der der anfänglichen Gesamt- $\text{SO}_2$  ergibt die freie  $\text{SO}_2$ . (Ann. des Falsifications 3. 154—58. April. Mendoza. Argentinien.)

BLOCH.

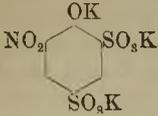
**Vincenzo Paolini**, *Eine neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen*. Die speziell für Jodoformgaze angegebene Methode beruht auf der Reduktion des organisch gebundenen Jods zu HJ mit Zn-Staub in saurer Lsg. Die Best. der HJ erfolgt in üblicher Weise. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 260—61. 15/3. Rom. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**W. D. Richardson**, *Methoden zur Prüfung des wasserfreien, flüssigen Handelsammoniaks*. Vf. untersuchte eine Anzahl im Handel vorkommender Marken flüssigen Ammoniaks auf ihre Reinheit mit besonderer Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit in der Kälteindustrie, und zwar ermittelte er einmal den beim Verdunsten des  $\text{NH}_3$  bleibenden, nicht flüchtigen Rückstand und dann die im  $\text{NH}_3$  enthaltenen fremden Gase. Zur Best. des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes wurde der von F. W. FRERICHS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 368) beschriebene App. benutzt; die Menge des dabei erhaltenen Rückstandes deutete allerdings darauf hin, daß das jetzige Marktprod. fast frei ist von Verbb., die sich bei der Temp. des sd.  $\text{NH}_3$  nicht verflüchtigen. Der Gehalt an nicht basischen gasförmigen Bestandteilen, die im fl.  $\text{NH}_3$  aufgelöst sind, z. B. an  $\text{CO}_2$  usw., wurde in der Weise ermittelt, daß aus dem umgekehrten Behälter etwas  $\text{NH}_3$  entnommen und dieses in S. von bestimmtem Gehalt — die zur späteren maßanalytischen Best. der verwendeten Menge  $\text{NH}_3$  mit Cochenilletinktur versetzt worden war — entweder bis zur völligen oder fast völligen Sättigung eingebracht, das nicht absorbierte Gas in eine HEMPELSche Gasmeßbürette übergeführt und darin gemessen wurde. Es ergaben sich bei den besten Marken 0,107—0,148, bei den schlechtesten bis 0,328 ccm unabsorbierbares Gas für je 1 g  $\text{NH}_3$ . In ähnlicher Weise wurde der Gehalt des über dem fl.  $\text{NH}_3$  stehenden Gasgemisches an nicht absorbierbarem Gase bestimmt. Das  $\text{NH}_3$  wurde in diesem Falle jedoch der aufrechtstehenden, nur wenig geneigten Bombe entnommen; gefunden wurden dabei ziemlich erhebliche Unterschiede, nämlich von 0,6 bis zu 330 ccm für je 1 g  $\text{NH}_3$ . Das dem  $\text{NH}_3$  beigemischte Gas bestand, wie Analysen nach HEMPELScher Methode ergaben, zum größten Teil aus Luft, die jedoch etwas niedrigeren Prozentgehalt an Sauerstoff besaß, als er sonst der atmosphärischen Luft eigen ist; Wasserstoff war nur in geringer Menge (3%) vorhanden.

Für wasserfreies fl.  $\text{NH}_3$ , das in der Kälteindustrie Verwendung finden soll, wäre also auf Grund dieser Unters. zu verlangen, daß es 1. höchstens 0,1 ccm nicht flüchtigen Rückstands für 100 ccm  $\text{NH}_3$  hinterlasse, 2. höchstens 0,12 ccm nicht absorbierbares Gas, gel. im fl.  $\text{NH}_3$ , und 3. nicht mehr als 0,6 ccm nicht verdichtbares Gas in dem über dem fl.  $\text{NH}_3$  stehenden Gasgemisch, beides bezogen auf je 1 g  $\text{NH}_3$ , enthalte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 97—99. März. [1/1.] Chicago, Ill. Lab. of SWIFT and Co.) HELLE.

**E. M. Chamot** und **D. S. Pratt**, *Eine Studie über die Phenolsulfosäuremethode zur Bestimmung der Nitrate im Wasser*. II. Mitteilung. *Über die Zusammensetzung der gelben Verbindung*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 922; C. 1909. II. 1695.) Die Vff. isolierten den gelben, bei obiger Rk. auftretenden Nd. Sie dampften mehrere Tausende von 100 ccm-Proben eines natürlichen W. auf dem Wasserbade zur Trockne, behandelten jede Probe einzeln mit 2 ccm des Phenolsulfosäure-reagenses, vereinigten die erhaltenen Prodd. (aus der sauren Fl. ließ sich mit Bzl. nichts Gefärbtes ausziehen), neutralisierten sorgfältig mit KOH u. unterwarfen die schwach alkal. Lsg. teils der fraktionierten Krystallisation mit W., teils fällten sie mit A. Sie isolierten so das *Dikaliumsalz der 1,2,4-Phenoldisulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{K}_2$

$(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , farblose, lichtbrechende, rhombische Prismen von außerordentlich starker Doppelbrechung. Die Gelbfärbung rührt her von dem zuletzt ausgeschiedenen *Trikaliumsalz der 1,2,4,6-Nitrophenoldisulfosäure* (Formel nebenstehend); glänzende, orange-gelbe, vielseitige, lichtbrechende Prismen mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (nach A. C. GILL dicke Prismen oder seltener tafelförmige, trikline Krystalle; sie zeigen Pleochroismus von Orange-



gelb nach Schwefelgelb, sind stark doppelbrechend und zeigen starke Ablenkung der optischen und elastischen Achsen); färbt sich über  $240^\circ$  braun und zers. sich, ohne zu schm.; ist wasserfrei dunkler gefärbt, heiß sherryrot; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine violettrote Färbung. — Keine andere Verb., welche mit Alkalien eine gelbe Färbung gibt, konnten die Vff. abscheiden oder in wesentlicher Menge nachweisen bei einem Gehalt von weniger als 1 bis 60 per Million N als Nitrat. In Wasserrückständen, welche über 50 Tle. N als Nitrate enthielten, konnten sie mikrochemisch Spuren von Pikrinsäure nachweisen. Rückstände, welche mit Phenoldisulfosäure erhitzt wurden, gaben Spuren von Pikrinsäure. — Die Alkalisalze der Phenoldisulfosäure nehmen genügend große Mengen von Alkalisalzen der Nitrophenoldisulfosäure auf, um gefärbt zu erscheinen; dadurch verändert sich die Krystallform der letzteren. — Die letzten Fraktionen enthalten als Verunreinigung das sll. K-Salz der p-Phenolsulfosäure, das in haarähnlichen Büscheln krystallisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 630—37. Mai. [22/2.] Chem. Lab. CORNELL Univ.) BLOCH.

#### F. Wüst, Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Eisenlegierungen.

Die zu untersuchende Legierung wird im Schiffchen zunächst mit der fünffachen Menge eines Gemisches aus 3 Teilen Sb und 1 Teil Sn (Temp. ca.  $800\text{--}900^\circ$ ) zusammengeschmolzen u. dann im  $\text{O}_2$ -Strom oxydiert, wobei die entstandene  $\text{CO}_2$  durch Natronkalkröhren aufgefangen wird. Diese Methode gibt besser untereinander übereinstimmende Resultate als das Chromsäure-Schwefelsäureverfahren von SARNSTRÖM und ist namentlich auch für solche Proben geeignet, die sonst nur nach dem Chlorverfahren analysierbar sind. (Metallurgie 7. 321—22. 8/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Th. Döring, Metallanalyse. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. 34. 729—30. 12/7. 746—47. 14/7. 759—62. 16/7.) BLOCH.

M. J. Van't Kruijs, Die quantitative Bestimmung von Bariumsulfat neben Substanzen, welche das Resultat beeinflussen. Nachtrag zu Chemisch Weekblad 6. 735; C. 1909. II. 1495. Wird das verunreinigte  $\text{BaSO}_4$  mehrere Stunden mit  $\text{HCl}$  gekocht, so löst sich anwesendes  $\text{CaSO}_4$ ; enthält das  $\text{BaSO}_4$  eines der anderen Salze, so können diese auch durch stundenlanges Kochen mit starker  $\text{HCl}$  nicht vollständig entfernt werden. Statt konz.  $\text{HCl}$  kann man auch eine Mischung von 3 Th.  $\text{HCl}$  und 1 Th.  $\text{HNO}_3$  anwenden; in diesem Fall genügt die halbe Stärke (10%). Verunreinigendes  $\text{BaCl}_2$  kann durch Kochen mit  $\text{HCl}$  nicht gel. werden. Ein Mitreißen von  $\text{BaCl}_2$  durch  $\text{BaSO}_4$  findet nicht statt, wenn eine 10%ig. (oder noch verdünntere)  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. tropfenweise und unter tüchtigem Schütteln in die kochende Lsg. gebracht wird; die Lsg. soll nicht zuviel  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  enthalten, ein Überschuß davon muß durch Eindampfen entfernt werden. — Für eine Bariumbest. bei Ggw. fremder Salze empfiehlt es sich, die Lsg. langsam in einen Überschuß von kochender verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu bringen. — Das sogenannte Mitreißen von Sulfaten durch  $\text{BaSO}_4$  ähnelt mehr einer chemischen als einer physikalischen Erscheinung, weil es trotz der Ggw. von Chloriden stets Sulfate sind, welche mitgerissen werden (außer  $\text{BaCl}_2$ ), weil ferner durch die Ggw. von Ca vermieden

werden kann, daß außer  $\text{CaSO}_4$  noch andere Sulfate mitgerissen werden, und weil in Ggw. eines großen Überschusses von  $\text{BaCl}_2$  kein  $\text{CaSO}_4$  aus dem Nd. in Lsg. geht; ist nur ein geringer Überschuß von  $\text{BaCl}_2$  vorhanden, so geht ein Teil des  $\text{CaSO}_4$  in Lsg. u. bildet  $\text{BaSO}_4$ . Die angegebene Methode beruht nicht auf einer Kompensation der Substanz und ihrer Verunreinigungen. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 393—419. 24/5. Reichslandwirtschaftl. Vers.-Station Groningen.) BLOCH.

**Hans Rubricius**, *Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren*. Das Verf., das bereits früher vom Vf. (Stahl u. Eisen 25. 890; C. 1905. II. 709) empfohlen u. beschrieben wurde, wird vom Vf. seit 1905 sowohl bei Roheisen- wie auch bei Stahlproben verwendet und versagt nie. In Abänderung der früheren Vorschrift wird die auf 12—15 ccm eingekochte Lsg. der Probe mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. versetzt und im 700 ccm-Erlenmeyerkolben auf 300 ccm verd., zu dieser sd. Lsg. werden 10 ccm 10%ig. Ammoniumpersulfatlsg. gegeben u. hiernach noch 3—5 Min. gekocht. Dann wird weiter, wie früher angegeben, verfahren. Die Arsenigsäurelsg. wird neuerdings dargestellt durch Lösen von 3 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. 9 g  $\text{NaHCO}_3$  in 8,4 l W. (1 ccm = 0,0001 g Mn); sie ist gegen eine Permanganatlsg. bekannten Gehaltes einzustellen. Bei dieser Titerstellung, wie bei sämtlichen Titrationen mit der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. ist der Farbenumschlag auf Grün genau einzuhalten. (Stahl u. Eisen 30. 957. 8/6. Resicza.) RÜHLE.

**E. Azzarello**, *Analyse einer Kupfer-Mangan-Legierung. Direkte Titration von Eisen und Mangan, wenn diese in derselben Lösung vorhanden sind*. Es handelte sich um eine Legierung von ca. 95% Cu, 5% Mn u. kleinen Mengen von Fe, die schnell, bequem und genau zu analysieren war. Das Cu wird in schwefelsaurer Lsg. herauselektrolysiert und das Fe u. Mn nacheinander in derselben Probe nach MARGUERITTE und VOLHARD-WOLFF bestimmt. Nach der Titration des  $\text{Fe}^{II}$  in saurer Lsg. wird das Eisen durch Zinkoxyd entfernt und von dem Resultat der Mn-Best. die zur Oxydation des Fe benutzte Menge abgezogen. Der Gang der Analyse wird genau beschrieben. Die Beleganalysen stimmen ausgezeichnet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 552—55. 1/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. Grossmann und B. Schück**, *Bemerkung zur Bestimmung des Nickels in Nickelstahl*. Zu den Ausführungen RHEADS (The Analyst 35. 97; C. 1910. I. 1453) wird bemerkt, daß das Verfahren von IWANICKI (l. c.) nur eine Abänderung des BRUNCKSchen Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1844; C. 1907. II. 2080) ist, u. daß RHEAD das Verf. der Vf. (vgl. PRETTNER, Chem.-Ztg. 33. 396; C. 1909. I. 1670) völlig übersehen hat, das deshalb kurz angegeben wird. (The Analyst 35. 247 bis 248. Juni.) RÜHLE.

**C. Reichard**, *Über die Anwendung der Aluminiumreaktion des Quecksilbers bei der Analyse der Quecksilberverbindungen*. Unl., bezw. swl. Quecksilberverb. geben schlecht, bezw. überhaupt nicht unter gewöhnlichen Umständen die Aluminiumreaktion (vgl. Vf., Pharm. Zentralhalle 48. 103; C. 1907. I. 1017). Zum Zwecke des Nachweises wird am besten das im gewöhnlichen Gange der Analyse erhaltene  $\text{HgS}$  in das Chlorid übergeführt und dann mit metallischem Al in Berührung gebracht. Die Aluminiumreaktion ist die weitaus schärfste zum Nachweis des Hg, und man kann noch  $\frac{7,5}{1000000}$  g Hg in 1%ig. Lsgg. nachweisen. Das zu verwendende Al ist sorgfältig mit Ä. zu reinigen, u. man muß die Rk. unter Beobachtung peinlicher Ruhe sich vollziehen lassen. Durch die Ggw. von Cu-, Ag-, Cd-Salzen u. SS. wird die Rk. ungünstig beeinflusst. Alkalisalze, insbesondere NaCl, scheinen dagegen für die Rk. förderlich zu sein. (Pharm. Zentralhalle 51. 443—49. 26/5.)

HEIDUSCHKA.

**Br. Winkler**, *Schnellmethode zur Kupferbestimmung in Rohsteinen*. Das Verf. ist aus der jodometrischen Cu-Best. nach Low hervorgegangen und gibt im Vergleich mit der Elektrolyse sehr gute, für die Praxis hinreichend genaue Werte. (Chem.-Ztg. **34**. 603. 9/6. Außerfelden. Kupferhütte.) RÜHLE.

**C. W. Parmelee** und **H. W. Moore**, *Bemerkungen zur mechanischen Analyse der Tone*. Kritische Besprechung verschiedener in der Praxis benutzter oder vorgeschlagener Methoden und App. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. **11**. 467—93; Sprechsaal **43**. 339—41. 9/6. 1910. [1909.] New Brunswick N.Y. RUTGERS College, Lab. d. keram. Abt.) GROSCHUFF.

**H. Passow**, *Über den Wert mikroskopischer Untersuchungen für die Beurteilung von Hochofenschlacke*. Zusammenfassender Vortrag über den Nutzen des Mikroskops bei der Beurteilung des Hydraulizitätswertes u. der Eigenschaften von Hochofenschlacke zwecks Verwendung zur Zementfabrikation. (Stahl u. Eisen **30**. 989 bis 993. 15/6. Blankenese.) GROSCHUFF.

**O. von Sobbe**, *Nochmals zur Wasserbestimmung in Käse*. (Vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 505; C. **1910**. I. 61.) Das Verf., die mit Sand verriebene Käseprobe in unbedeckter Nickelschale zu trocknen, ist weniger genau u. einfach als das Trocknen der reinen Käseprobe in bedeckter Schale. (Milch-Ztg. **39**. 268—69. 4/6. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

**Frederick B. Kilmer**, *Prüfung medizinischer Pflaster. Salicylsäurepflaster*. 5 g des in ziemlich schmale Streifen geschnittenen Pflasters werden in einem etwa 150 ccm fassenden Becherglase mit 50 ccm Chlf. übergossen; sobald die Pflasterm. abgel. ist, gießt man die Lsg. in ein gleichgroßes Becherglas ab, fällt den Kautschuk durch (unter Rühren zugegebene) 40 ccm 94%ig. A. aus u. gießt die chloroformisch-alkoh. Lsg. möglichst vollständig in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, indem man den ausgefallenen Kautschuk mit einem Glasstab gut ausdrückt. Das Pflastergewebe zieht man noch einmal mit der Hälfte der zuerst angewandten Menge Chlf. aus, löst mit diesem zweiten Auszuge den ausgeschiedenen Kautschuk wieder auf, schlägt ihn abermals mit 20 ccm. A. nieder u. vereinigt die kautschukfreie Lsg. mit der zuerst erhaltenen im 250 ccm-Kölbchen. Nach mehrmaligem Ausziehen mit 25 ccm Chlf. usw. muß das Pflastergewebe weiß und sauber sein; man läßt es trocknen, wägt es u. zieht das Gewicht von demjenigen des verwendeten Pflasters ab. Den Gehalt der chloroformisch-alkoh. Lsg. an Salicylsäure ermittelt man colorimetrisch mit Hilfe von FeCl<sub>3</sub>, wobei als Vergleichsfl. eine Lsg. von Salicylsäure in 50%ig. A. benutzt wird, die in 1 ccm 0,001 g Salicylsäure enthält. — *Quecksilberpflaster* (30% Hg). Zum Ablösen der Pflastermasse vom Gewebe benutzt man in diesem Falle an Stelle des Chlf. besser Bzl., da sich in der damit erzielten Lsg. das Hg-Metall besser zu Boden setzt; man wäscht das Gewebe solange mit dem Lösungsmittel nach, bis man etwa 200 ccm Lsg. erhalten hat, trocknet es dann u. bestimmt sein Gewicht. Nach etwa 24-stdg. Stehen gießt man die klare benzol. Lsg. vom Hg-Metall vollständig ab, löst letzteres in möglichst wenig Königswasser, verd. mit 50 ccm W. u. fällt aus der durch einen Wattebausch filtrierten u. durch Waschwasser noch weiter verd. Lsg. das Quecksilber als HgS, dessen Menge in der üblichen Weise gravimetrisch bestimmt wird. — In gleicher Weise wird der Hg-Gehalt in dem *Ammoniakgummi enthaltenden Quecksilberpflaster* (mit 18% Hg) bestimmt. — *Stärkendes Pflaster* (strengthening plaster). Man ermittelt den Fe-Gehalt dieses Pflasters in folgender Weise: man richtet sich zwei gleich (etwa 5 g) schwere, gleichmäßige Stücke Pflaster her, in dem einen bestimmt man durch er-

schöpfende Behandlung mit Chlf. das Verhältnis der Pflastermasse zum Gewebe, das andere dagegen wird verascht und in der Asche bestimmt man das Eisen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 94—97. März 1910. [31/7. 1909.] New Brunswick, N. J. Lab. of JOHNSON and JOHNSON.) HELLE.

R. Robertson und Bertram J. Smart, *Bedeutung der Abelschen Wärmeprobe von Schießbaumwolle und Nitroglycerin.* (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 185—88. 15/5. 208—10. 1/7. — C. 1910. I. 1650.) HÖHN.

Die Methoden zur Beständigkeitsprüfung von Explosivstoffen in den verschiedenen Staaten. In Fortsetzung von Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 21; C. 1910. I. 1193 werden die spanischen Prüfungsvorschriften mitgeteilt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 210—12. 1/5.) HÖHN.

## Technische Chemie.

J. Hofmann, *Über Gaserzeuger.* Zusammenfassender Vortrag über den heutigen Stand der Gaserzeugung vom Gesichtspunkt der Gas verarbeitenden Industrien. (Stahl u. Eisen 30. 993—1006. 15/6. Witkowitz.) GROSCHUFF.

C. Blacher, *Zur Frage der Kontrolle der Wasserreinigung und des Kesselwassers.* Die Annahme RISTENPARTS (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 392; C. 1910. I. 1298), daß das Verf. der Titration der Wasserhärte mittels Kaliumstearats (vgl. BLACHER, KOERBER u. JACOBY, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 967; C. 1909. II. 60), infolge des erforderlichen Einkochens auf 40° Härte, für Schnellanalysen zu umständlich sei, ist irrig, da hierfür ein Einengen nicht erforderlich ist. Die Seifenschäumrk. wird bei Kesselwässern in Ggw. von viel Humaten unscharf, und es ist für die Härtebestimmung mit Kaliumstearat der Phenolphthaleinneutralpunkt einzustellen. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1020. 3/6. [20/4.] Riga.) RÜHLE.

Hereford Hope, *Vergleich der Wirkung von Calcium-, Magnesium-, Strontium-, Barium- und Zinkoxyd auf einige Porzellanmassen.* Vf. studierte den Einfluß dieser Oxyde auf die Eigenschaften (Widerstand gegen Abnutzung, Porosität, Schwindung, Farbe, Blasenbildung, Transparenz) einiger Weichporzellanmassen (Quarz-Feldspat-Tongemische). (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. 11. 494—527; Sprechsaal 43. 370 bis 371. 23/6. 1910. [1909.] Beaver Falls Pa.) GROSCHUFF.

Ebbinghaus, *Das Palmaersche Verfahren zur Verarbeitung armer Phosphate auf Phosphordünger.* Es bezweckt die Umwandlung des Tricalciumphosphats des Apatits und Phosphorits und gewisser Abfallprodd. der Industrie in Dicalciumphosphat und beruht auf einer Behandlung der Mineralien mit einer Lsg. von  $\text{HClO}_3$  oder  $\text{HClO}_4$  und Zusatz von Alkalihydrat; es werden hierbei keine Reagenzien verbraucht. Die Lsgg. der S. und des Alkalis werden elektrolytisch aus  $\text{NaClO}_3$  erzeugt, das sich nach Beendigung der Zerlegung wieder zurückgebildet hat. Es gelingt so, ein Phosphat herzustellen, das 35% citratlösliche Phosphorsäure enthält, unabhängig vom Phosphorsäuregehalt des Rohphosphats. (Chem.-Ztg. 34. 586. 4/6. Otta, Norwegen.) RÜHLE.

Ernst J. Kohlmeier, *Über Ferrite und andere Oxydverbindungen in hüttenmännischen Prozessen.* (Vgl. HILPERT, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4575. 4893; C. 1910. I. 240. 414; HILPERT u. KOHLMAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4581;

C. 1910. I. 241.) Vf. gibt eine allgemeine zusammenfassende Darst. über die *Verbb. des Eisenoxyds* (mit Ausnahme der Calciumferrite) und erörtert das Auftreten derselben und ihre Bedeutung für die hüttenmännischen Prozesse. (Metallurgie 7. 289 bis 307. 22/5. Berlin. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Goerens und Hans Meyer, *Bestimmung der Umwandlungslinie des  $\gamma$ -Eisens in  $\beta$ -, bzw.  $\alpha$ -Eisen*. Die durch Mikrophotogramme von Schlifflen illustrierten Abschreckverss. der Vf. an Proben, die aus Nageleisen und schwedischem Roheisen im FRIEDRICHSchen Kryptolofen verschmolzen waren (C-Gehalt 0,16—0,78%), zeigen, daß das Gleichgewicht zwischen Fe u. C in der Nähe der Umwandlungslinie des  $\gamma$ -Eisens sich nicht momentan einstellt, sondern einer gewissen Zeit (ca. 15 Min.) bedarf. Für die Struktur ist es gleichgültig, ob das Eisen in Eiswasser, W. von Zimmertemp. oder gekühlter Salzlsg. abgeschreckt wird. (Metallurgie 7. 307—12. 22/5. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Goerens, *Über die Gase aus technischen Eisensorten*. Vf. untersuchte verschiedene Eisenproben nach der Extraktionsmethode (Erhitzung im Vakuum). Die Proben, welche sich, um eine Rk. mit der  $\text{SiO}_2$  zu vermeiden, in Pt-Eimerchen befanden, wurden in einem Quarzkölbchen erhitzt, welches durch eine TOEPLERSche oder SPRENGELSche Luftpumpe evakuiert wurde. Die Hg-Luftpumpe war so eingerichtet, daß die entweichenden Gase aufgefangen und in eine Meßbürette übergeführt werden konnten (eingehende Beschreibung nebst Abbildungen siehe im Original). — Die Gasentw. aus technischem Eisen kann außer von gelösten und mechanisch festgehaltenen Gasen auch von Rkk. im festen Zustande herrühren. Beim Erhitzen eines Gemisches von schwedischem Roheisen (3,6% C) und stark oxydiertem Thomasflußeisen, die beide zuvor im Vakuum ausgeglüht waren, bildet sich bei 900° eine bedeutende Menge CO. — Die verschiedenen metallurgischen Verff. sind auf die Menge der beim Erhitzen im Vakuum entweichenden Gase von erheblichem Einfluß. (Metallurgie 7. 384—95. 22/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Wüst und H. L. Felser, *Der Einfluß der Saigerung auf die Festigkeit des Flußeisens*. Vf. untersuchten Thomas- u. Siemens-Martinblöcke von 250—1000 kg analytisch an Bohrproben und durch Ätzverss. an Schlifflen auf die Konzentrationsverteilung der verschiedenen Fremdstoffe im gesamten Block und studierten die mechanischen Eigenschaften an gewalzten Stäben, die verschiedenen Teilen der Blöcke entstammten. Die Neigung zum Saigern ist am größten bei S u. P, geringer bei C, Mn u. Cu. Bei den großen Blöcken ist die Entmischung des S größer als bei den kleinen; P, C u. Mn zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Während die Zahlen der Zerreißverss. von der Saigerung nur wenig beeinflusst werden, ist diese von großem Einfluß auf die Schlagfestigkeit. (Metallurgie 7. 363 bis 384. 22/6. Aachen. Eisenhüttenm. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

L. Giraud, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Zuckersäfte*. Bemerkungen zu P. DE SORNAY (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 676; C. 1910. I. 1067) über die reduzierende Wrkg. von  $\text{SO}_2$  auf kalte und warme Säfte und die Oxydation des  $\text{SO}_2$  hierbei. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 943—49. April.) BLOCH.

L. Naudet, *Die Diffusion der Bagasse*. Vf. bespricht die Bedingungen, unter denen die Diffusion der Bagasse technisch möglich ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 1045—60. Mai.) FRANZ.

**Henry Decluy**, *Verwendung von Gaskoks in der Zuckerfabrik*. Vf. weist nach, daß der Schwefelgehalt der wichtigeren französischen Gaskoksorten so niedrig ist, daß ihrer Verwendung in der Zuckerfabrik nichts im Wege steht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 27. 1060—64. Mai) FRANZ.

**R. Dutilloy**, *Über das Kalken der Säfte*. Vf. empfiehlt, das Kalken der Säfte vor der Saturation ganz zu unterlassen u. vor der Carbonatation höchstens 1,7 kg Kalk per hl anzuwenden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 27. 1064 bis 1065. Mai.) FRANZ.

**Filippo Bottazzi** und **C. Victorow**, *Einige kolloidale Eigenschaften der löslichen Seifen*. I. Die Vff. untersuchen „weiße Marseiller Seife“, die meist aus Na-Oleat neben wenig Stearat, Palmitat etc. besteht. Die h. konz. Lsg. ist ganz klar, zäh, schwach gelblich und reagiert nur mit Lackmus, nicht mit Phenolphthalein alkal., nach dem Verdünnen oder in der Wärme auch mit letzterem. In der Kälte gelatiniert die Lsg. Beim *Dialysieren* nimmt die Fl. im Dialysatorsack stark zu und wird mit der Zeit milchig, wobei zugleich der anfangs große osmotische Druck abnimmt; schließlich bilden sich drei Schichten. Bei der Dialyse wird die Rk. anfangs deutlich alkal., schließlich deutlich sauer. Die konz. Lsg. ist anfangs ultramikroskopisch fast klar, zeigt dann im Verlaufe der Hydrolyse immer mehr Kerne, die sofort nach Zusatz von NaOH verschwinden. Verdünnen in der Kälte macht die Lsg. nur wenig trübe. Bei der Dialyse ist also weniger die Hydrolyse, als das Abwandern des Alkalis die Ursache der Hydrolyse. Ist eine Lsg. durch Dialyse trübe geworden, so wird sie durch Filtration nicht mehr klar. Sowohl die Seife der ursprünglichen konz. Lsg., wie auch die Körnchen der hydrolysierten Lsg. wandern zur Anode. Die *Zähigkeit* wird unter konstanten Versuchsbedingungen bei 37° bestimmt. Zusatz von W. oder  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zur konz. Lsg. vermindert die Zähigkeit in steigendem Maße. Zusatz von NaOH zur hydrolysierten Lsg. läßt die Zähigkeit erst anwachsen, dann wieder bis zum ursprünglichen Wert abnehmen. Setzt man dann W. zu, so steigt die Viscosität wieder. Mit der Zunahme der Viscosität geht ein Klarwerden Hand in Hand. Ein Überschuß von NaOH fällt die Seife aus. Auf die Analogien zwischen der Zähigkeit von verschiedenen alkal. Lsgg. von Seife und von Globulin wird hingewiesen; die Maxima und Minima werden erklärt. Auf die Mannigfaltigkeit der verlaufenden Rkk. wird hingewiesen.

Die *Oberflächenspannung* wird bei 12—14° nach der Tropfenmethode bestimmt. Die trübe dialysierte Lsg. hat noch eine etwas kleinere Oberflächenspannung als destilliertes W., weil noch etwas unveränderte Seife in ihr enthalten ist. Die Oberflächenspannung der konz. Lsg. wird durch Wasserzusatz kaum verändert. Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zur dialysierten trüben Lsg. erniedrigt die Oberflächenspannung anfangs sehr, erhöht sie aber später wieder. Anders wirkt konz. oder noch verdünntere NaOH. Einer Änderung der Oberflächenspannung entspricht eine Änderung der Zähigkeit in der entgegengesetzten Richtung. Die konz. Seifenlsgg. sind wahre kolloidale Lsgg., die sich beim Entziehen von Alkali in mehr oder weniger grobkörnige Suspensionen von fetten SS. und sauren Seifen verwandeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 659—65. 22/5.\* Neapel. Inst. f. experim. Physiologie. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. Droop Richmond**, *Bemerkung über Waschmittel des Handels*. Es wird auf die Wichtigkeit der Prüfung neuer Waschmittel (Seifenpulver) hingewiesen, die oft unter irreführenden Bezeichnungen dargeboten und weit über ihren Wert bezahlt werden. (The Analyst 35. 237—38. Juni. [4/5.\*]) RÜHLE.

**Stan. Ljubovski, Candelillawachs.** Dieses von der Candelillapflanze aus Mexiko stammende Wachs, auch mexikanisches Gräserwachs genannt, kommt in Pulverform und in Stücken in den Handel. Das erstere, ein gröberes, graues Pulver, verliert beim Umschmelzen einen nicht zu großen Gehalt an W., hinterläßt etwa 12—15% Schmutz und bildet, wieder erstarrt, feste dunkelbraune Klumpen. Das Wachs, F. 92°, läßt sich sehr leicht verseifen, bezw. emulgieren. Von dem Candelillawachs in Stücken sind zwei Sorten zu unterscheiden, das helle gebleichte, sowie das dunkle Wachs. Ersteres riecht eigentümlich benzocartig, schäumt beim Schmelzen und steigt sehr stark. Das dunkle Wachs, F. 82°, ähnelt dem dunklen fettgrauen Carnaubawachs u. ist wahrscheinlich mit Paraffin verschnitten. (Seifensieder-Ztg. 37. 709. 29/6.)

ROTH-Cöthen.

**Saget, Betrachtungen über die Färbung der Wolle.** Die Unters. hat hauptsächlich das Verhalten von tannin-zinnsalzgebeizter Wolle zum Gegenstand u. bringt neue Argumente für die *chemische Färbetheorie*. Tannin fixiert sich an den Aminogruppen der Wolle nach Art eines s. Farbstoffes; auch Zinnchlorür, das wahrscheinlich als Oxychlorür  $\text{Sn}_2\text{OCl}_2$  reagiert, tritt an die  $\text{NH}_2$ -Gruppen, während bei der gewöhnlichen Zinnoxidebeize das Zinnoxid an die Carboxylgruppen der Wolle tritt. Wird Wolle mit Tannin u. Zinnchlorür gebeizt, so fixiert sich letzteres z. T. an den  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen des Tannins, z. T. an den  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Wolle. Der basische Charakter der Wolle wird dadurch aufgehoben oder sehr geschwächt, so daß sie sich mit einer Reihe von s. Farbstoffen nicht mehr anfärbt, stark dagegen mit basischen Farbstoffen. In ihrem färberischen Verhalten nähert sie sich dadurch der stärker sauren Seide. — Ähnlichen Effekt wie durch Tannin-Zinnbeize erzielt man mit gewissen Farbstoffen, bezw. deren Zinnlacken, Diazoverbb. etc. (Moniteur scient. [4] 24. I. 80—87. Februar.)

HÖHN.

**Frédéric Reverdin, Neue Farbstoffe.** Übersicht mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] 24. II. 429 bis 444. Juli.)

BLOCH.

**Leopold Falk, Über die Bleiweißfabrikation in Rußland.** I. Ein großer Teil des russischen Bleiweißbedarfs wird in Jaroslaw nach dem sogenannten „hebräischen Verf.“ hergestellt, das zwar sehr kompliziert, teuer und unhygienisch ist, aber ein hervorragendes, ausgezeichnet deckendes Prod. ergibt. Ausgangsmaterial ist handgeseibte Glätte mit 20—40% Pb. Man mischt mit 4—5% Bleizucker und wenig W., läßt in Haufen stehen, setzt die zerschnittene M. auf mit Leinwand bespannten Rahmen 3 Tage lang bei ca. 40° der langsamen Einw. von  $\text{CO}_2$  aus, schaufelt die befeuchtete M. wieder zusammen, bringt wieder auf Rahmen in verd.  $\text{CO}_2$  und wiederholt dies ununterbrochen 3—5 Monate. Schließlich wird ausgiebig mit den Händen durchgeknetet. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der fertigen Prodd. ist nur 10,8 bis 11%, während der Formel  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  11,35%  $\text{CO}_2$  entsprechen. (Chem.-Ztg. 34. 557—58. 28/5.)

HÖHN.

**Leopold Falk, Über die Theorie und ein neues Verfahren der Bleiweißbildung.** II. Hauptbestandteil des russischen Bleiweißes (vgl. vorsteh. Ref.) ist die Verb.  $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$ . Die zur B. basischer Bleicarbonate der allgemeinen Zus.  $m\text{PbCO}_3 \cdot n\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot p\text{PbO}$  führenden Prozesse lassen sich in die elementaren Gleichungen zerlegen:

1.  $\text{Pb} + \text{O} = \text{PbO}$ ; 2.  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; 3.  $\text{PbO} + \text{CO}_2 = \text{PbCO}_3$ ;
4.  $m\text{PbCO}_3 + n\text{Pb}(\text{OH})_2 + p\text{PbO} = m\text{PbCO}_3 \cdot n\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot p\text{PbO}$ .

Da die Geschwindigkeit der einzelnen Rkk. verschieden ist, ist es schwer, den Gang des Prozesses so zu regeln, daß ein gleichmäßiges Prod. erhalten wird, und das beste Resultat ist von einem Vers. zu erwarten, bei dem die einzelnen Rkk. getrennt verlaufen. Am nächsten kommt dieser Anforderung das russische Verf. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Carbonisierung wächst in geometrischer Progression. Rk. 4. erfolgt in der befeuchteten und zusammengeschaufelten M. unter Selbsterwärmung auf 50°, wobei das vorhandene Bleiacetat katalytisch wirkt. Beim Kneten der Bleiweißmasse im letzten Stadium verbinden sich die letzten Reste unabsorbierten Bleioxyds mit dem Carbonat. — Bezüglich ihrer Konstitution lassen sich die basischen Bleicarbonate als Derivate der Orthokohlensäure auffassen.

Die Verb.  $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}$  läßt sich rein durch Digerieren einer Paste von neutralem  $\text{PbCO}_3$  mit der äquivalenten Menge  $\text{PbO}$  in der Kälte unter Zusatz von Bleiacetat als Katalysator darstellen. Ein hierauf gegründetes technisches Verf. wird kurz beschrieben. Das erforderliche neutrale Carbonat erhält man durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Lsgg. von basischem Bleiacetat bis zur schwach sauren Rk. Als Zwischenprod. treten amorphe Carbonate von wechselnder Zus. und mehr oder weniger guter Deckkraft auf. Die B. verschiedener Modifikationen des *Bleicarbonats* ist vermutlich durch Polymerisation bedingt. (Chem.-Ztg. 34. 567—68. 31/5.)

HÖHN.

**Leopold Falk**, *Elektrolytisches Bleicarbonat*. (Vgl. die vorstehenden Ref.) Alle bisher für *elektrolytische Bleiweißdarstellung* vorgeschlagenen Verff. führen leicht zu einem reaktionsfähigen *neutralen Carbonat*, wenn während der Elektrolyse überschüssige  $\text{CO}_2$  eingeleitet wird. Die Leichtigkeit der B. von neutralem Carbonat statt basischem war auch der Grund, weshalb das elektrolytische Verf. sich bisher in der Praxis nicht einbürgern konnte. (Chem.-Ztg. 34. 588. 4/6. [25/5.] Reval.)

HÖHN.

**J. F. Sacher**, *Über Bleiweißherstellung*. Polemik gegen FALK (vgl. die vorstehenden Ref.). Die in Rußland übliche Herstellungsweise von Bleiweiß ist identisch mit der später durch BENSON verbesserten Methode von BUTTON u. DYER. — Unter den basischen Bleicarbonaten ist die Verb.  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , das Endprod. der Bleiweißfabrikation nach dem Kammverf., die beständigeste u. am besten deckende. Sie entsteht aus  $\text{PbCO}_3$  durch Hydrolyse, aus höher basischen Carbonaten durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$ . Die Erzielung eines hochbasischen Prod. der Zus.  $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}$  ist belanglos. (Chem.-Ztg. 34. 737. 12/7. [Juni.] Düsseldorf. Lab. d. Farbwerke A.-G.)

HÖHN.

**Leopold Falk**, *Bleiweiß*. Vf. besteht gegenüber SACHER (vorsteh. Ref.) auf seinen Behauptungen. (Chem.-Ztg. 34. 737—38. 12/7. [1/7.] Reval.)

HÖHN.

**G. Hauser**, *Einiges über die Fabrikation des Glaserkittes*. Grundstoffe für die Fabrikation eines den Anforderungen genügenden Glaserkittes bilden gut getrocknete Kreide und Leinöl oder Leinölfirnis, und zwar sind an festem Material im Ölkitt durchschnittlich 85%, an Ölen etwa 15% vorhanden. Die festen Füllmittel werden mit dem Öl in schweren Knet- und Mischmaschinen aufs innigste gemischt u. die erhaltene Knetung in kühlen Lagerräumen gestapelt. Nach einiger Zeit der Reife nimmt man eine zweite Durcharbeitung vor, worauf der Kitt verwendet werden kann. Die Kreide ist nur in feinst gemahlener Form, womöglich als amorphes, erdiges Produkt zu benutzen. Tonzusätze, die Mitverarbeitung von Kieselgur, Asbest etc. sind im Glaserkitt am besten zu vermeiden. Wenn auch ein vollwertiger Ersatz des Leinöls kaum vorliegt, können doch an seine Stelle in passend gewählten Verhältnissen auch andere Öle (unterkühltes Fischöl, trocknendes

Cottonöl, besonders behandeltes Palmöl, Kompositionen von Teer- und Mineralölen u. dgl., ferner Leinöl- und Firnisatz) treten. (Seifensieder-Ztg. 37. 655—56. 15/6. und 679—80. 22/6.)  
ROTH-Cöthen.

**J. Cracau**, *Wiederherstellung verblaster Schrift*. Die Möglichkeit der Wiederherstellung verblaster Schrift hängt ab von der chemischen Zus. der Tinte, von den Ursachen, die zur Verblassung oder Entfärbung geführt haben, und vielfach auch von dem Material, auf dem die Schrift sich befindet. Bei aus Teerfarbstoffen hergestellten Tinten ist wohl jede Hoffnung auf Wiederherstellung der Schrift vergeblich. Bei mit Methylviolett hergestellten und nachher verblasten Schriftzügen gelingt es bisweilen, die Schrift durch  $\text{NH}_3$ -Dämpfe wieder sichtbar zu machen, aber die Sichtbarkeit verschwindet mit dem Verfliegen der  $\text{NH}_3$ -Dämpfe. Mehr Aussichten bieten eisenhaltige Tinten, indem ihr Eisen, auch wenn die schwarze Farbe der Tinte verschwunden ist, in Form irgend einer farblosen Verb. noch vorhanden sein kann, die sich von neuem in eine dunkelfarbige Verb. überführen läßt. Selbst im Papier, das längere Zeit im W. gelegen hat, kann noch immer ein großer Teil des Eisens vorhanden sein, indem dieses mit der Papierfaser eine unl. Verb. gebildet hat, die der Einw. des W. auch längere Zeit hindurch Widerstand leistet. Man verfährt behufs Wiederherstellung von Schriftstücken in der Weise, daß man das betreffende Blatt zwischen reines Schreibpapier legt und ein w., jedenfalls nicht über  $100\text{--}105^\circ$  erhitztes Plätteisen darauf stellt. Schon hierbei treten die verblasten Schriftzüge mehr oder weniger hervor. Das trockne Papier bedeckt man teilweise mit einem Stück Pappe und setzt den unbedeckten Teil den Einww. des Sonnenlichts aus. Campéchetinten werden hierbei bisweilen schon dunkel, die Schriftzüge also wiederhergestellt. Im andern Falle trägt man an einigen Stellen des Blattes, wo man Schriftzüge erwarten kann, mit einem weichen Pinsel z. B. auf etwa 4 qcm eine Tanninlg. (filtrierte Lsg. von 1 Tl. Tannin in 19 Tln. W.) auf. Nach dem Eintrocknen der Fl. an der Luft erwärmt man das Papier, das man mit einem festen Gegenstand nicht berühren darf, da dadurch die Eisenteilchen in andere Lagen gebracht werden könnten, durch Aufstellen eines nicht zu h. Plätteisens u. bestreicht andere Stellen des Papiers mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , gelbem, bezw. rotem Blutlaugensalz (1 Tl. in 19 Tln. W.), KCNS, bezw.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (1 Tl. in 19 Tln. W.) und Salicylsäure (1 Tl. in 10 Tln. A.), bis man einen Erfolg sieht u. dann das ganze Blatt mit der geeigneten Lsg. behandelt. Bei Anwendung von KCNS, bezw.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  muß man, falls das Eisen als Oxydul nur vorhanden, das Papier erst der Einw. von HCl-Dämpfen aussetzen. Die mit den Rhodanverb. u. Salicylsäure hervorgerufenen Schriftzüge sind wenig haltbar; sehr haltbar sind dagegen die Schriftzüge mit Tannin,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  u. den Blutlaugensalzen; in letzterem Falle sind sie empfindlich gegen  $\text{NH}_3$ -Dämpfe. Bei Campéchetinten können die Schriftzüge mittels  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{CuSO}_4$ , manchmal auch durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsgg. wiederhergestellt werden. Bei Tinte aus Jodstärkelsg., die durchaus nicht haltbar ist, lassen sich die Schriftzüge wiederherstellen, wenn man das Papier mit Joddämpfen oder einer Lsg. von Jod in JK behandelt. Eine sichtbar gemachte Schrift ist stets sofort zu photographieren. (Seifensieder-Ztg. 37. 571—72. 25/5. 606. 1/6. und 631 bis 632. 8/6. Goldberg i. M. Drogisten-, Handels- und Gewerbe-Akademie.)  
ROTH-Cöthen.

**Guido Borghesani**, *Verhalten des Kastanienholzes bei der trockenen Destillation und über die dabei entstehenden Produkte*. Die Destillationsverss. wurden zum Teil langsam, zum Teil sehr rasch durchgeführt. Von dem Holz (Waldkastanie) wurden 3 Reihen von Proben — aus Stamm, Zweigen u. Wurzeln — gesondert untersucht. Der mittlere Rindengehalt betrug: Stamm  $5,45\%$ , Zweige  $20,00\%$ , Wurzeln  $20,10\%$ ,

der mittlere Feuchtigkeitsgehalt (bei 150° entwässert): Stamm 33,17%, Zweige 17,37%, Wurzeln 31,14%. Die Resultate waren folgende:

Dest.-Art:	Kohle		Gewichts- zunahme	Gesamt- destillat	Teer	Holzessig		Essigsäure	Methyl- alkohol	Aceton	Nicht kon- densierbare Gase	
	in der Retorte	an der Luft				Menge	Gesamt- acidität					
Stamm	langsam	27,31	30,09	10,12	59,46	3,96	55,50	4,87	2,70	0,68	0,07	13,20
	schnell	22,76	25,74	13,15	54,05	3,30	50,75	4,10	2,25	0,56	0,06	23,19
Zweige	langsam	21,00	22,84	8,76	60,00	4,32	55,68	8,38	4,65	1,16	0,12	19,00
	schnell	17,50	19,54	11,48	54,54	3,60	50,84	7,00	3,90	0,97	0,11	27,96
Wurzeln	langsam	23,75	26,25	10,54	58,75	4,06	54,69	5,85	3,30	0,83	0,08	17,50
	schnell	20,00	22,74	13,70	53,41	3,38	50,03	4,90	2,75	0,69	0,07	26,59

Die Daten unter Rubrik „Gewichtszunahme“ (Hygroskopizität und Sauerstoffabsorption wurden durch 15 Minuten langes Stehen der rasch aus der Retorte entfernten und gewogenen Kohle erhalten. (Chem.-Ztg. 34. 609—10. 11/6. Bologna.)

HÖHN.

**P. Mahler**, *Über die Einw. der Luft auf die Kohle*. Beim Überleiten eines Stromes trockener Luft über getrocknete und von eingeschlossenen Gasen befreite Kohle bei Temp. unterhalb 100° bildeten sich W., CO<sub>2</sub> u. CO in einer in der Regel mit der Temp. steigenden Menge. Eine nicht zuvor von der anhaftenden Feuchtigkeit befreite Kohle entwickelte weniger CO, als die zuvor getrocknete. Die sich in der Atmosphäre der Steinkohlengruben findenden CO-Spuren sind demnach kein zufälliger, sondern ein normaler Bestandteil der Grubenluft. Oberhalb 125° treten außer größeren Mengen von W., CO<sub>2</sub> u. CO Spuren von riechenden KW-stoffen auf. Oberhalb 150° beobachtete Vf. eine zunehmende Acidität des kondensierten Wassers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1521—23. [6/6.\*])

DÜSTERBEHN.

**Georges Abt** und **Edmund Stiasny**, *Empfindlichkeit der Haut im rohen, geschwitzten, geäscherten und gebeizten Zustand gegenüber Kalk, Kochsalz und Essigsäure*. Die Verss. wurden in der Art angestellt, daß möglichst gleichartige Hautstückchen in rohem Zustande oder vorbehandelt (geschwitzt, geäschert, gebeizt) der Einw. von Kalkwasser, Salzlsg. oder verd. Essigsäure ausgesetzt wurden. Nach Abbruch des einzelnen Verss. wurde der Gehalt der Lsg. an N nach dem Verf. von KJELDAHL und nach dem Formaldehydverf. (vgl. STIASNY, S. 177) bestimmt. Auf ursprüngliche Haut berechnet, betrug der Verlust an trockener Hautsubstanz bei Einw. von Kalk: 0,941—2,005%, von Salz: 0,227—4,133%, von Essigsäure: 0,240—0,965%. Es ließ sich indes mit dem Formaldehydverf. nicht feststellen, ob die gel. Substanz stets gleicher Art war. Es ist überhaupt wegen ihres verschiedenen Zersetzungszustandes sehr schwer, die gel. Substanzen zu identifizieren; es handelt sich um infolge Einw. von Bakterien oder von Kalk entstandene Hydrolyisationsprodd. des Kollagens. So viel ist sicher, daß die in Essigsäure gel. Substanzen anderer Art sind als die in Kalk oder in Salz gel. Salz löst, welches auch die Konzentration seiner Lsg. sei, nur solche Stoffe, die bereits durch Bakterienwirkung oder die Einw. des Kalks in den I. Zustand übergeführt worden sind. Die spezifische Wrkg. des Kalks ist für die besonderen Eigenschaften gewisser Leder notwendig. Vf. haben gleichzeitig bei den verschiedenen Verss. die Mengen Kalk [als Ca(OH)<sub>2</sub> berechnet] und Essigsäure bestimmt, die von der Haut adsorbiert worden waren; es wurden von ersterem 2,935—3,478%, von letzterer 1,642—2,510% zurückgehalten. Kalk ist also viel energischer als die S. adsorbiert

worden, obwohl letztere etwa in 4-facher Menge dargeboten wurde als ersterer. Hinsichtlich der Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse, sowie der daraus im einzelnen zu ziehenden Schlüsse muß auf das Original verwiesen werden. (Collegium 1910. 189—99. 28/5. 205—12. 4/6. [27/4.]) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 12i. Nr. 223556** vom 30/9. 1909. [23/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220539 vom 16/2. 1909; C. 1910. I. 1397.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Nitriten in Nitrate mittels Salpetersäure*. Es hat sich gezeigt, daß man das bei der Mischung der nitrihaltigen u. der salpetersauren Lsgg. erhaltene rohe *Stickoxyd* leicht in der Weise von den Verunreinigungen, z. B. Kohlensäure, befreien kann, daß man es mit alkal. Substanzen in fester, suspendierter oder gelöster Form behandelt, bevor das entwickelte Gas mit Sauerstoff versetzt wird.

**Kl. 12o. Nr. 223642** vom 11/5. 1909. [27/6. 1910].

**Fritz Ullmann**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von chlorierten Anthrachinon-sulfosäuren aus Chloranthrachinon und dessen Derivaten*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Behandeln von Chloranthrachinon und dessen Derivaten mit rauchender Schwefelsäure bei Ggw. von Quecksilberverb. *Chloranthrachinonsulfosäuren* entstehen, die völlig verschieden sind von den Prodd., welche beim Sulfieren ohne Quecksilber sich bilden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Sulfurierung von *2-Chloranthrachinon* und von *1,5-Dichloranthrachinon*.

**Kl. 12q. Nr. 223593** vom 29/5. 1907. [24/6. 1910].

**C. Alfred Fischer**, Berlin, **Josef Habermann**, Brunn, und **Stephanie Ehrenfeld**, Wien, *Verfahren zur Gewinnung eines lecithinreichen Präparates, bezw. von Lecithin, fettem Öl und Cholesterin*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man tierische oder pflanzliche lecithinhaltige Rohstoffe oder Gemische dieser Stoffe mit einem Ester der gesättigten Fettsäuren, wie Essigsäureäthylester, Essigsäuremethylester, Buttersäuremethylester oder Gemischen dieser Ester in der Kälte behandelt. Man behandelt zwecks Darstellung von reinem *Lecithin* den bei der Extraktion mit Fettsäureestern in der Kälte erhaltenen lecithinreichen Rückstand (*Lecithalbumin*) mit einem Fettsäureester oder Gemischen dieser Ester in der Wärme. Man befreit das aus dem Gemisch von fettem Öl u. *Cholesterin* durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. ausgeschiedene Cholesterin in bekannter Weise durch Ausschleudern oder Abpressen vom fetten Öl und kristallisiert aus A. oder Bzl. um. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verarbeitung von *Eigelb*.

**Kl. 12q. Nr. 223594** vom 4/6. 1908. [27/6. 1910].

**Gedeon Richter**, Budapest, *Verfahren zur Darstellung von Jodlecithin*. Es wurde gefunden, daß man ein reines *Jodlecithin* erhalten kann, wenn man auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes *Lecithin* Jodwasserstoffsäure in gasförmigem Zustande einwirken läßt und die etwa an das Stickstoffatom des Cholinrestes angelagerte Jodwasserstoffsäure durch Behandlung mit wasserfreiem Natriumcarbonat beseitigt. Das erhaltene Jodlecithin bildet eine gelbbraune, wachsartige M. mit einem Gehalt von etwa 32% Jod. In gelinder Wärme ist sie in Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., A. und Aceton ll. u. scheidet sich bei Anwendung der beiden letztgenannten Lösungs-

mittel aus genügend konz. Lsgg. in der Kälte wieder aus. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung des Jodleithins benutzt werden.

**Kl. 21r. Nr. 223652** vom 24/11. 1906. [27/6. 1910].

**Westinghouse Metal Filament Lamp Co. Ltd.**, London, *Verfahren zur Herstellung einer dauerhaften stromleitenden Verbindung zwischen den metallischen Glühfäden und den Stromzuführungsdrähten elektrischer Lampen.* Es wird das Schmelzen der Verbindungsenden beider Teile zur Erzeugung einer Metallegierung durch eine exotherm verlaufende chemische Rk. hervorgerufen.

**Kl. 57b. Nr. 223195** vom 29/8. 1908. [16/6. 1910].

**John H. Smith**, Paris, und **Nancy Stafford**, Dürrhein, *Verfahren zur Herstellung von dem Ausbleichverfahren dienenden Farbstoffemulsionen.* Zur Sensibilisierung der Ausbleichfarben in Gelatine- oder Kollodiumschichten ist die Verwendung äth. Öle gebräuchlich. Dabei hat sich gezeigt, daß sich zwar viele äth. Öle, beispielsweise Pfefferminzöl, vorzüglich zur Sensibilisation eignen, daß sie sich aber aus den Emulsionen nach dem Auftragen auf die Unterlage verhältnismäßig schnell verflüchtigen. Zur Beseitigung dieses Übelstandes werden der Emulsion, bezw. der Emulsionsschicht Stoffe zugesetzt, welche die Eigenschaft besitzen, diese Sensibilisatoren zu binden. Als zu diesem Zweck geeignet haben sich möglichst durchsichtige und farblose, dickfl. Öle, Balsame, sowie weichere Harze erwiesen. Die meisten festen Fette sind bei dem vorliegenden Verf. wegen ihrer Undurchlässigkeit nicht verwendbar, während alle fl. Fette mehr oder weniger brauchbar sind, besonders aber diejenigen, die nur wenig gefärbt sind u. ein höheres spezifisches Gewicht besitzen. Von fl. Fetten kommen als Bindemittel vorzugsweise in Betracht: Ölsäure, Ricinusöl, Leinöl, Nußöl, Hanföl, Mohnöl, Sesamöl, Cottonöl, Olivenöl, Rüböl, Klauenöl, Knochenöl, Trane od. dgl., auch oxydierte Öle. — Die Harze, Balsame, Gummiharze, wie vorzugsweise Kolophonium, Kopal, Dammar, Sandarak, Elemi, Mastix, Schellack, Copaivabalsam, Kanadabalsam od. dgl., sind ebenfalls in der gleichen Weise zu verwenden, sobald sie genügend farblos sind, namentlich in Verb. mit fl. Fetten.

**Kl. 57b. Nr. 223690** vom 10/5. 1908. [25/6. 1910].

**E. Merck**, Darmstadt, *Aminoxylenolentwickler.* Der Entwickler für photographische Bilder in halogensilberhaltigen Schichten ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2)-Amino-(1,3)-xylenol-(5).

**Kl. 78r. Nr. 223451** vom 6/2. 1909. [21/6. 1910].

**Hans Beck**, Oberhausen, Rhld., *Pyrophore Metallegierungen aus den seltenen Erdmetallen und Quecksilber.* Die Legierungen sind gekennzeichnet durch einen zwischen 40 und 80% schwankenden Gehalt an seltenen Erdmetallen. Das Erdmetall wird in fein verteilter Form, z. B. als sehr feine Späne, unter Luftabschluß in Quecksilberdampf auf 500–600° erhitzt.

**Kl. 89k. Nr. 223301** vom 16/7. 1908. [18/6. 1910].

**Heinrich Vulkan**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von mit kaltem Wasser Kleister bildender, salzfreier Stärke.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Stärke, mit einer Lsg. von Ammoniak in W. vermischt, und, eventuell nach dem Kochen zu Kleister, auf heißen Platten oder Walzen in dünner Schicht getrocknet wird.