

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 26.

28. Dezember.

Apparate.

Johannes Thiele, *Apparate für Laboratorium und Vorlesung. Die Bogenlampe als Ersatz des Sonnenlichtes.* Seit 5 Jahren werden im Straßburger Laboratorium alle Chlorierungen und Bromierungen statt mit Sonnenlicht mit der elektrischen Bogenlampe ausgeführt. Dazu wird eine photographische Kopierlampe — Beschreibung und Zeichnung im Original — benutzt, welche bei etwa 15 Amp. und 75—80 Volt u. 20 cm Abstand des Lichtbogens vom Bromierungskolben der Hochsommersonne an Wrkg. mindestens gleichkommt. Sie ist zur Darst. von Benzyl- und Benzalchloriden, Bromierung von Xylole in der Seitenkette etc., sowie zum Nachweis selbst schwacher Fluorescenzen zu brauchen. So sieht z. B. Anthracen in ihren Strahlen himmelblau aus. — 2. *Apparat zur Bildung von Wasser aus den Elementen und zur thermischen Bildung von Stickoxyden.* In eine mit dem Stiel nach unten seitwärts gerichtete Retorte von 4—6 l ist mittels des Tubus ein knieförmig gebogener Vorstoß eingesetzt. Zwischen Kork u. dem 15 mm weiten Abzugsrohr des Vorstoßes ist zur Verhütung der Verkohlung etwas Asbestpapier gewickelt. Man schiebt eine Wasserstoffflamme in die untere Öffnung des Vorstoßes, die Retorte beschlägt sich mit W., welches nach kurzer Zeit aus dem Hals abtropft. — Um die Verbrennung in O zu zeigen, hat der Vorstoß noch ein Seitenrohr zur O-Zuführung. Die Flamme des H brennt aus einem in den Vorstoß eingesetzten dünnen Rohre aus Ton oder Magnesia. — Zur Verbrennung des Stickstoffs saugt man durch ein zweites Rohr, welches durch den Kork mit dem Rohr für die H-Flamme festgehalten wird, zuerst etwas Luft. Das ablaufende W. reagiert sauer u. gibt die Rkk. der salpetrigen S. Bei längerer Dauer des Vers. ist im Retortenauch braunes NO₂ zu erkennen.

Elektrisch heizbarer Trichter, Siedeapparat etc. Im Handel zu habende runde Heizplatten für 110 Volt von 10 cm Durchmesser mit einem Loch werden in einen Blumentopf eingesetzt, so daß sie vom Boden etwas abstehen. Man setzt den Glastrichter so ein, daß sein Stiel durch Heizplatte u. Blumentopf hindurchreicht. Auch für BECKMANNsche Apparate zur Molekulargewichtsbest. nach der Siedemethode zur Heizung in Exsiccatoren etc. sind diese Heizplatten zu gebrauchen.

Vorlesungsversuche, die ein Sieden in wss. Lsg. erfordern. Diese Verss., z. B. die Fällung des Eisens aus essigsaurer Lsg., gelingen kurz u. prägnant in folgender Weise: Man gießt die nicht zu verd. Reagenzien 2—4 cm hoch in Fußzylinder von 30 cm Höhe u. 4 cm Weite u. füllt mit sd. W. auf. — Mittels solcher Verss. läßt sich auch zeigen: die Hydrolyse von Eisenalaun; die B. und Zersetzung von Kupferwasserstoff aus CuSO₄ und unterphosphoriger S.; die Hydrolyse von Carbamaten (beim Einleiten von CO₂ in gekühlte ammoniakal. CaCl₂-Lsg. und Zusatz von kochendem W.; Ausfallen von CaCO₃); die Hydrolyse des Rohrzuckers, die Zers. von Mercurinitrat und besonders die *Hydrolyse des Eisenchlorids*. Man gießt 1—2 Finger hoch 10%ig. FeCl₃-Lsg. in den Zylinder u. setzt kochendes W. zu. Die Lsg. wird tiefbraun, ohne daß Fällung eintritt. Setzt man nach einigen

Minuten HCl zu, so wird zuerst kolloidales Hydroxyd ausgeflockt u. geht dann in Lsg. (LIEBIGS Ann. **376**. 279—85. 9/11. Chem. Inst. Univ. Straßburg.) BLOCH.

B. Müller-Uri, *Neuere physikalische Apparate*. Vf. beschreibt 1. ein *Coulombmeter* zur Best. des elektrochemischen Äquivalentes ohne Wägung nach W. STEPHAN, 2. eine Revolvercamera zum schnellen folgweisen Wechseln einer Reihe von Spektralröhren, 3. eine *Röhre* nach A. RIGHI zu Experimentalverss. über *magnetische Strahlen*. (Physikal. Ztschr. **11**. 978—80. 1/11. Braunschweig-Königsberg.) BYK.

F. Michel, *Saugtrichter*. Vf. benutzt seit Jahren die von TH. GRZESCHIK (S. 1177) beschriebene Vorrichtung, wobei der Trichter und das T-Rohr aus einem Stück bestehen. Auch einfache T-Rohre (10—12 mm Durchmesser), an welche Trichter mit Gummischlauchdichtung angesetzt werden, eignen sich zu Saugtrichtern. (Chem.-Ztg. **34**. 1193. 10/11.) ALEFELD.

Peter E. Raaschou, *Wie erzielt man den größten Nutzeffekt eines Trichters?* Eine große aktive Filterfläche erzielt man, wenn man das Filter so zusammenfaltet, daß man statt des üblichen Winkels von 90° immer Rücksicht auf den Winkel des benutzten Trichters nimmt, so daß die Spitze des Filters frei im Trichter zu hängen kommt; wenn z. B. der Winkel des Trichters 60° ist, so faltet man das Filter so zusammen, daß dessen Winkel ein wenig über 90° beträgt. — Um zu verhindern, daß das Trichterrohr leicht leer läuft, empfiehlt Vf., in dasselbe zwei Einengungen zu machen. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 759—60. 15/10.) BUSCH.

Hermann Schelenz, *Nochmals Kühler nach dem Gegenstromprinzip und seine Erfinder*. (Vergl. Chem.-Ztg. **33**. 141. 154; C. **1909**. I. 1069.) Der Vf. teilt mit, daß auch der durch M. SPETER (Chem.-Ztg. **32**. 3. 654; C. **1903**. I. 582) in die Diskussion gezogene Portugiese MAGALHEUS oder MAGELLAN 1773 einen Gegenstromkühler im Großen konstruiert hat. Dieser Kühler sei auf staatliche Anweisung hin von einer Kommission hoher Staatsmänner u. Gelehrten, unter ihnen LAVOISIER, MACQUER u. LEROY, mit vollem Erfolg geprüft worden. Weiter werden die Geschichte dieses Mannes und seine Verdienste um die Chemie und Pharmazie geschildert. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1978—80. 21/10. [21/7.] Kassel.) BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Bemerkung zu H. Schelenz' Aufsatz über den Gegenstromkühler* (vgl. vorstehendes Ref.) bezüglich der chemischen Kenntnisse des ARISTOTELES, besonders hinsichtlich der Dest. von Meerwasser. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2206—7. 25/11. [1/11.]) BLOCH.

Fleischhauer und **Rose**, *Wasserstrahlluftpumpe mit doppelter Saugwirkung*. Die Pumpe besitzt zwei ineinander eingeschmolzene Spitzen, wodurch die Saugwrkg. bedeutend verstärkt wird. Sie hat den Vorzug, daß geringere Zeit zum Auspumpen erforderlich ist, und ein stärkerer Luftstrom erzielt wird. Sie ist von Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin, Luisenstr. 21, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **34**. 1185. 8/11.) BLOCH.

Ritzmann, *Reinigungsvorrichtung für röhrenförmige Glasapparate*. Die Vorrichtung besteht aus 2 Flaschen A und B. Beide haben eingeschlifene Glasrohre, die fast bis auf den Flaschenboden reichen. Bei B befinden sich über dem Schließ noch 2 seitliche Ansatzrohre, die unmittelbar mit dem Flascheninhalt in Verb. stehen. Das eine Ansatzrohr kann durch einen Hahn verschlossen werden, das andere wird mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Das zu reinigende Gefäß

wird mittels zweier säurefester Schlauchstücke zwischen die eingeschlifften Glasrohre gebracht. Man füllt *A* wenige Zentimeter hoch mit der Reinigungsflüssigkeit und saugt dann mit der Wasserstrahlpumpe die Fl. aus *A* durch das zu reinigende Gefäß nach *B*, wodurch gleichzeitig in beiden Flaschen der Luftdruck vermindert wird. Öffnet man den Hahn, so drückt die einströmende Luft die Fl. wieder in die Flasche *A* zurück. Der App. gestattet die Reinigung aller Röhren, auch capillarer. Er wird von FRANZ FAULHABER, Breslau X, Herzogstr. 11, geliefert. (Chem.-Ztg. 34. 1204. 12/11.)

BLOCH.

Christ. Kob u. Co., Kippscher Apparat ohne Hahn. Der im Original abgebildete App. ist ganz ohne Gummi- oder Korkstopfen angefertigt, so daß auch auf die Stopfen zerstörend wirkende Gase in ihm entwickelt werden können. Der Abschluß des Gases wird durch einen mit Winkelbohrung versehenen eingeschlifften Stopfen erreicht, der durch Drehen mit einem seitlichen Ansatzrohr verbunden werden kann. (Chem.-Ztg. 34. 1193. 10/11.)

ALEFELD.

Frank M. Davis, Eine neue Flasche für Normallösungen und Reagenzien. Die in Fig. 38 abgebildete Flasche für Normallsgg. besitzt eine aufgeschlifffene Kappe. In diese und in die Flasche ist eine Rinne eingeschlifffen, die durch Drehung der Kappe die Flasche zu öffnen u. luftdicht zu schließen gestattet. An zwei Bohrungen sind die rechtwinklig gebogenen Enden einer Bürette eingeschmolzen. Die Flasche ist auf einem in Fig. 37 abgebildeten Holzgestell montiert, von dem sie niemals entfernt wird, und welches ein Kippen nach vorn gestattet. Zur Titration öffnet man den Hahn *A* und schließt *B*, neigt die Flasche, so daß sich die Bürette füllt, schließt dann *A* wieder und läßt die Flasche in ihre alte Stellung zurückkehren. — Eine andere Abbildung im Original zeigt die nach dem gleichen Prinzip gebaute Reagenzienflasche, die nur statt im Gestell bei der Benutzung in der Hand gehalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1277—79. Oktober. Camden. N. J. MAC ANDREWS and FORBES Co.)

PINNER.

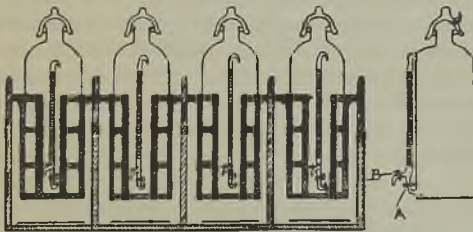


Fig. 37.



Fig. 38.

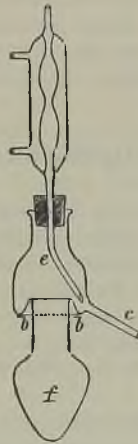


Fig. 39.

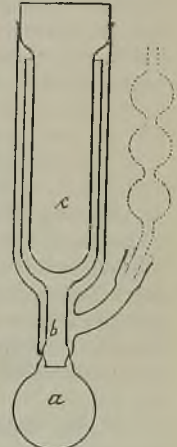


Fig. 40.

A. Gawalowski, Mikrodestillationsapparate. Das Eprovettchen (vgl. Fig. 39) hat eine kropfartige Erweiterung, welche unten derart nach innen gestülpt ist, daß die Kondensate sich in der Rinne *bb* sammeln, durch den Stutzen *e* abfließen und in vorgelegten Mikropyknometern etc. aufgefangen werden. Verschllossen wird die obere Mündung mit einem Mikrotrichter oder mit einer kleinen Glaskugel. Man kann auch einen Rückflußkühler aufsetzen. Die Kondensate gelangen durch die seitliche Röhrenrichtung bei *e* ebenfalls in *b* und von dort aus nach *c* zum Abfluß.

Die eigentümliche Form von *f* schützt gegen Überkochen. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 744—45. 15/10. Lab. u. Versuchsstation Raitz b. Brünn.)
BLOCH.

M. H. Palomaa, *Studien über physiko-chemische Meßmethoden. I. Durchsichtiger Thermostat für weites Temperaturgebiet.* Temperaturmessungen lassen sich bei weit abweichenden Temp. ebenso leicht und genau wie bei Zimmertemp. ausführen, wenn um den wärmevermittelnden Raum herum ein Temperaturgebiet geschaffen wird, dessen Temp. der des Innenraums nahe kommt. In dem aus drei auseinandernehmbaren Glasteilen *a*, *b* u. *c* bestehenden *Thermostaten* (Fig. 40) wird dies auf folgende Weise erreicht: *a* und *b* sind am oberen Ende durch Schliff verbunden; der in *a* erzeugte Dampf bildet an der losen Berührungsstelle von *a* und *b* eine fl. Sperrschicht, passiert deshalb den Innenraum von *b* und kehrt durch den äußeren Raum zwischen *a* und *b* zurück. — Die Bedeutung eines Wärmeschutzes oberhalb des auf konstanter Temp. zu haltenden Raumes *c* wurde zahlenmäßig verfolgt; vorteilhaft wirkt eine evakuierte Glaskugel, bei deren Anwendung die Temp. von Dampf und Innenraum gleich sind, so daß die Temperaturbest. durch Barometerablesung erfolgen kann. — Zur Erzeugung niedriger Temp. versteht man den Thermostaten mit einer Hilfsvorrichtung und verbindet mit einer Luftpumpe; Anwendung von Ä. als Siedeflüssigkeit läßt so den E. des Hg rasch erreichen. — Die Konstruktion des Thermostaten erlaubt mehrere Modifikationen im Bau für spezielle Zwecke. Er kann mit Vorteil auch bei gewöhnlichen chemischen Arbeiten benutzt werden. (Annalen der Finnischen Akad. d. Wissensch. Serie A **2**. Nr. 6. 29 Seiten. Juni. [20/4.*] Sep. vom Vf.)
HÖHN.

Joh. Koenigsberger, *Zur Handhabung des Apparates für die Untersuchung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen.* Beschreibung der Verwendung der SAVARTSchen Platte mit dem Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 565. 597. 729; **1909**. 245; C. **1908**. II. 1401; **1909**. I. 118. 1828 geschilderten App. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 712—13. 1/11. Freiburg i. B.)
ETZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Andrew Norman Meldrum, *Die Entwicklung der Atomtheorie. III. Newtons Theorie und ihr Einfluß im achtzehnten Jahrhundert* (vgl. S. 1014). Im siebzehnten Jahrhundert ist die Atomtheorie verknüpft mit den Namen von FRANCES BACON, RENÉ DESCARTES, PIERRE GASSEND, ROBERT BOYLE u. ISAAC NEWTON. Der Vf. schildert NEWTONS mathematische Behandlung der Atomtheorie und deren Einfluß besonders auf BRYAN HIGGINS u. WILLIAM HIGGINS. Näheres im Original. (Chem. News **102**. 223—26. 4/11. Univ. Manchester.)
BLOCH.

C. W. Chamberlain, *Der Radius der Molekularattraktion.* Es läßt sich bekanntlich theoretisch zeigen, daß der Radius der molekularen Wirkungssphäre in einfacher Beziehung zur minimalen Dicke einer Flüssigkeitsschicht steht. Zur genauen Best. dieser Größe wurden Messungen nach 2 Methoden ausgeführt. Erstens wurden auf optisch ebenen Glasplatten sehr dünne Keile von Silber aus Silberlsgg. nach QUINCKE hergestellt nach einem Verf., das im Referat nicht kurz wiedergegeben werden kann. Zur Dickemessung wurde das Silber jodiert und die Verschiebung von Interferenzstreifen mittels eines eigens konstruierten *Interferometers* gemessen. Hierbei ergab sich, daß die QUINCKESchen Versuche nicht fehlerfrei waren. Zweitens wurden nach dem Prinzip von JOHONOTT (Philos. Magazine [5] **47**. 501) dünne Flüssigkeitsfilme mit demselben Interferometer ausgemessen. Die

Dickengrenze eines solchen Films ergab sich zu $6 \cdot 10^{-7}$ cm, der Aktionsradius nach BAKKER zu $\frac{1}{3}$ davon, also zu $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Aus der ersten Methode ergibt sich übereinstimmend für den Radius der Wert von $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm. (Ion 2. 367—77. Oktober. Phönix. Physik. Lab. der Columbia Univ.) SACKUR.

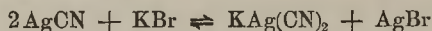
R. Kleeman, *Über Molekularattraktion*. Im Gegensatz zu MILLS (S. 1518) ist Vf. der Ansicht, daß man aus einer empirisch bestätigten Gleichung für die Verdampfungswärme keinen bündigen Rückschluß auf das Gesetz ziehen darf, nach welchem sich die Molekeln gegenseitig anziehen. Vielmehr enthält die empirische Beziehung stets eine willkürliche Funktion. (Philos. Magazine [6] 20. 901—3. Nov. [5/10.] Cambridge.) SACKUR.

K. Jabłczyński und St. Jabłonski, *Reaktionen in heterogenen Systemen. Einfluß des Alkohols*. (Vgl. K. JABŁCZYŃSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 398; C. 1908. II. 576.) Die von NOYES u. WHITNEY aufgestellte u. von NERNST entwickelte Theorie des Verlaufes chemischer Rkk. in heterogenen Systemen, nach welcher die *Geschwindigkeit dieser Rkk.* auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt wird, wurde von verschiedenen Seiten einer experimentellen Prüfung unterworfen. Trotzdem gelang es noch nicht, für diese Auffassung unzweifelhafte Beweise zu erbringen. Zwar hatte man gefunden, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen bedeutend kleiner als in homogenen Systemen ist und sich demjenigen der Diffusionsgeschwindigkeiten eng anschließt, aber es gibt auch chemische Rkk. in homogenen Systemen, die außerordentlich geringe Temperaturkoeffizienten aufweisen. — Ein zweites Kriterium in dieser Frage bietet der Einfluß der Nichtelektrolyte auf den Verlauf chemischer Rkk. Bekanntlich üben kleine Zusätze von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit chemischer Rkk. in wss. homogenen Systemen fast keinen Einfluß aus, dagegen wird durch derartige Zusätze die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten stark vermindert. Sollte nun der Verlauf von Rkk. in heterogenen Systemen allein durch die Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt werden, dann müßten Zusätze von Nichtelektrolyten die Geschwindigkeiten dieser Rkk. in demselben Maße herabsetzen, wie sie die Diffusionsgeschwindigkeiten der betreffenden Reaktionsprodd. vermindern.

Zur Prüfung dieser Schlußfolgerungen haben Vf. den *Einfluß von Alkoholzusätzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums und des Marmors in verd. Salzsäure* bei 25° messend verfolgt. Diese Unterss. ergaben für die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums den betreffenden Proportionalitätsfaktor = 0,127, und für die Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors = 0,131, also Zahlen die mit den von ARRHENIUS gefundenen Proportionalitätsfaktoren der Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeiten binärer Elektrolyte durch Alkoholzusätze identisch sind. Da JABŁCZYŃSKI bereits früher (C. 1908. II. 576) denselben Proportionalitätsfaktor für die Erniedrigung der Geschwindigkeit der Zers. des Chromchlorürs am Platinbleche durch Alkoholzusätze gefunden hat, so glauben Vf., durch ihre Messungen bewiesen zu haben, daß der Verlauf chemischer Rkk. in heterogenen Systemen allein durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktionsprodd. bestimmt wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 287—94. 22/7. [4/7.*] Freiburg i. d. Schweiz. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

L. Pissarszewski und A. Schapowalenko, *Elektrolytische Leitfähigkeit von Kaliumbromid und Silberkaliumcyanid in Gemischen des Glycerins mit Alkoholen*. (Vgl. S. 55.) PISSARSZEWSKI ist auf Grund seiner Unterss. über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante chemischer Rkk. zu dem Schlusse gekommen, daß die Änderung dieser Gleichgewichtskonstante in gemischten Lösungs-

mitteln könnte bedingt werden: 1. durch die ungleichmäßige Änderung der Löslichkeit der wl. Reaktionskomponenten; 2. durch die Solvatation der Ionen und 3. durch die ungleichmäßige Änderung des Dissoziationsgrades der reagierenden Stoffe. — Zur Aufklärung der vermutlichen Beziehung zwischen der Änderung der Gleichgewichtskonstante der Rk.:

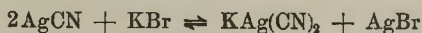


in Gemischen von Glycerin mit Methyl- und Äthylalkohol und der Änderung des Dissoziationsgrades der reagierenden Stoffe, haben Vff. die elektrolytische Leitfähigkeit von KBr und $\text{KAg}(\text{CN})_2$ in Methyl- u. Äthylalkohol und den Gemischen dieser Fl. mit Glycerin bei 25 und 45° bestimmt. In folgender Tabelle sind auszugsweise nur die von ihnen bei 25 und 45° bestimmten Werte der molekularen Leitfähigkeit dieser Salze bei unendlicher Verdünnung (μ_{∞}), wie auch die Prodd. ($\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$) dieser Größen mit den Zahlenwerten der inneren Reibung η_{∞} der betreffenden Lösungsmittel zusammengestellt worden:

		<i>KAg(CN)₂.</i>				
Volum-% Methylalkohol . . .	100%	75%	50%	25%	0%	
μ_{∞} bei 25°	104,5	30,74	8,9	1,95	(0,259)	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 25°	66,2	84,4	128,0	190,5	226,0	
μ_{∞} bei 45°	141,8	49,8	17,25	4,6	1,1	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 45°	67,2	84,8	113,0	144,0	230,0	
		<i>KBr.</i>				
Volum-% Äthylalkohol	100%	75%	50%	25%	0%	
μ_{∞} bei 25°	49,8	12,5	4,3	1,0	(0,259)	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 25°	61,4	77,1	105,7	167,0	226,0	
μ_{∞} bei 45°	75,3	22,7	8,5	2,9	1,1	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 45°	63,4	72,6	124,0	147,0	230,0	
		<i>KBr.</i>				
Volum-% Methylalkohol	100%	75%	50%	25%	0%	
μ_{∞} bei 25°	104,4	34,4	11,53	2,7	(0,267)	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 25°	66,15	94,64	166,13	263,8	234,0	
μ_{∞} bei 45°	149,8	55,4	20,5	6,0	1,3	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 45°	71,6	94,6	134,7	188,0	271,0	
Volum-% Äthylalkohol	100%	75%	50%	25%	0%	
μ_{∞} bei 25°	50,6	13,9	4,7	1,32	(0,267)	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 25°	62,0	85,8	115,5	220,4	234,0	
μ_{∞} bei 45°	74,8	24,3	9,8	3,7	1,3	
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bei 45°	63,0	77,0	143,0	193,0	271,0	

Aus den Ergebnissen ihrer Messungen leiten Vff. folgende Schlußfolgerungen ab: 1. Die molekularen Leitfähigkeiten von KBr und $\text{KAg}(\text{CN})_2$ bei 25° in allen untersuchten, sowohl reinen wie auch gemischten Lösungsmitteln, weisen Zahlenwerte auf, die miteinander fast identisch sind. Bei 45° sind sie dagegen ziemlich verschieden. — 2. Für beide genannten Salze ist das Verhältnis von μ_{∞} in Gemischen des Methylalkohols mit Glycerin zu μ_{∞} in Gemischen des A. mit Glycerin konstant und beträgt 2,08. — 3. Durch Zusätze von Glycerin sowohl zum Methylalkohol, wie auch zum A. wird die molekulare Leitfähigkeit beider Salze stark vermindert. — 4. Das Prod. $\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ ist nur für Lsgg. des KBr und $\text{KAg}(\text{CN})_2$ in reinem Methylalkohol u. reinem A. konstant; in gemischten Lösungsmitteln ändert es sich in ziemlich weiten Grenzen. — 5. Demnach kann eine Konstanz dieses Prod. nur für Lsgg. in reinen Lösungsmitteln desselben chemischen Charakters er-

wartet werden. — 6. Hieraus folgt, daß der von WALDEN für Lsgg. von $N(C_2H_5)_4J$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln abgeleiteten Regelmäßigkeit, wonach das Prod. $\mu_\infty \cdot \eta_\infty$ von der spezifischen Natur des *Lösungsmittels* unabhängig sein soll, keine allgemeine Gültigkeit zukommt. — 7. Das Verhältnis der Dissoziationsgrade von KBr und $KAg(CN)_2$ ($\alpha_1 : \alpha_2 = K$) erwies sich in allen untersuchten, sowohl einfachen wie auch gemischten, Lösungsmitteln konstant. — Aus allem dem schließen Vf., daß die von PISSARSHEWSKI festgestellten Änderungen der Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstante der Rk.:



in gemischten Lösungsmitteln, durch die beobachteten Änderungen der Dissoziationsgrade der reagierenden Stoffe nicht bedingt sein können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 905—38. 14/10. Kiew. Polytechnikum.)
v. ZAWIDZKI.

L. Pissarszewski und **I. Litwinow**, *Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante*. IV. (Vgl. vorsteh. Ref.) In Fortsetzung ihrer Unterss. über den Einfluß des Lösungsmediums auf die Größe der Gleichgewichtskonstante chemischer Rkk. (vgl. hierzu S. 55) haben Vf. die Zahlenwerte der *Gleichgewichtskonstante der Rk.: $2AgCN + KBr \rightleftharpoons KAg(CN)_2 + AgBr$ in wss. Aceton, Methylalkohol und Äthylalkohol* festgestellt. Außerdem wurde noch die *Gleichgewichtskonstante der Rk.: $AgCl + KCNS \rightleftharpoons AgCNS + KCl$ in wss. Mannitlsgg. bestimmt*. Für beide Rkk. ließ sich, ebenso wie in den früher untersuchten Fällen, kein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Gleichgewichtskonstante, der Viscosität des Lösungsmittels und der Änderung der freien Energie feststellen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1062—68. 14/10. Kiew. Polytechnikum.)
v. ZAWIDZKI.

L. Gay, *Über das osmotische Gleichgewicht zweier flüssiger Phasen*. (Vgl. S. 1353.) Zwei Phasen seien in bezug auf einen Konstituenten bei derselben Temp. und demselben Druck im osmotischen Gleichgewicht, derart, daß durch die Verdünnung derselben Menge dieses Konstituenten in jeder der Phasen die Volumänderungen und die thermischen Effekte bezw. gleich sind. Unter diesen Bedingungen bleiben sie im Gleichgewicht, einerlei bei welcher Temp. u. bei welchem Druck. Man kann also sagen, daß zwei derartige Phasen bei gleicher Temp. und gleichem Druck im Gleichgewicht sind, wenn sie die gleiche molekulare Menge des betreffenden Körpers enthalten. Der Vf. wendet diese Betrachtungen auf den Fall an, daß die Volumänderungen u. thermischen Effekte nicht gleich Null sind. Es läßt sich mathematisch zeigen, daß, wenn die Volumänderungen konstant in beiden Phasen gleich sind, das Gleiche notwendigerweise für die thermischen Effekte gilt. Ist also eine der oben erwähnten Bedingungen (gleicher thermischer Effekt, gleiche Volumänderung, gleiche molekulare Menge) erfüllt, so müssen es auch die beiden anderen sein. Volumänderung u. thermischer Effekt sind bis zu einem gewissen Grade an den chemischen Effekt gebunden; gleichen und gleichzeitigen Volumänderungen u. thermischen Effekten in zwei Gemischen entsprechen gleiche chemische Wrkgg. Über einige weitere sich hieraus ergebende Folgerungen siehe Original!

Die partiellen Dampfspannungen von nicht normalen oder chemisch reagierenden Körpern sind in beiden Gemischen die gleichen. Das verallgemeinerte Gesetz von DUHEM-MARGULES gibt bei konstanter Temp. und konstantem Druck für die partiellen Dampfspannungen von normalen, nicht chemisch reagierenden Körpern die Beziehung: $p = P \cdot x^K$; darin ist P für jeden der normalen Körper ein und derselbe Teil der Dampfspannung des reinen Körpers bei der betreffenden Temp.

u. dem betreffenden Druck, x die Zahl der Moleküle des Körpers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 754—56. [31/10.*].) BUGGE.

P. Pawlow, *Die allgemeine Phasenregel und deren Anwendung auf Systeme der Capillarchemie*. (Vgl. S. 1358.) Das Anwendungsgebiet der Phasenregel von GIBBS wird durch die Voraussetzungen und Bedingungen bestimmt, die ihrer Herleitung zugrunde lagen. Diese Bedingungen setzen gewöhnlich voraus, daß eine jede Phase des Systems durch ihre Konzentration h , den Druck p u. die Temp. T charakterisiert wird. Die kondensierten dispersen Systeme, wie auch die kolloiden dispersen Systeme werden außer durch die genannten drei inneren Veränderlichen, noch durch die Größe der spezifischen Berührungsoberfläche σ der betreffenden Phasen charakterisiert. Dementsprechend lautet für sie die Gleichung der Phasenregel:

$$F = 2 + n + x - r,$$

worin bedeuten: F die Zahl der Freiheitsgrade, n die Zahl der zusammensetzenden Substanzen, x die Zahl der spezifischen Trennungsoberflächen und r die Zahl der koexistierenden Phasen.

Für kondensierte disperse Systeme mit einer veränderlichen Oberfläche, die durch eine einzige Substanz gebildet sind, hat man: $F = 2$, bei $r = 2$. Beispiele solcher Systeme liefern: 1. eine disperse fl. Phase + Dampf; ihr Dampfdruck ist eine Funktion der Temp. u. der spezifischen Massenoberfläche, wie dies von W. THOMSON festgestellt wurde; 2. eine disperse feste Phase + Dampf; ihr Dampfdruck ist ebenfalls eine Funktion der Temp. u. der spezifischen Massenoberfläche. Dies heißt, daß Körner verschiedener Größe verschiedenen Dampfdruck und auch verschiedene FF. aufweisen. — $F = 1$ folgt für $r = 3$; hierzu gehören Systeme, aufgebaut aus einer dispersen festen Phase + isotrope Fl. + Dampf, deren Tripelpunkt eine Funktion der spezifischen Oberflächengröße der festen Phase ist. — $F = 0$ folgt für $r = 4$. Ein derartiges nonvariantes System hat man im Falle: grobkörnige krystallinische Substanz + anisotrope Fl. + isotrope Fl. + Dampf. Hieraus würde folgen, daß der Zustand der krystallinischen Fl. einen allgemeinen Zustand der Materie darstellt. Die Phasenregel fügt also den drei allgemeinen Zuständen der Materie, dem gasförmigen, isotrop-fl. und dem festkrystallinischen, noch einen vierten, den anisotrop-fl., hinzu.

Für kondensierte disperse Systeme, die durch zwei Substanzen mit einer veränderlichen Oberfläche gebildet werden, hat man: a) $F = 3$ bei $r = 2$. Hierzugehörige Systeme sind folgende: 1. Tropfen der Lsg. + deren Dampf. Der Dampfdruck der Tropfen stellt eine Funktion der Temp., der Konzentration der Lsg. und der Tropfengröße dar. — 2. Körner fester Lsg. + Schmelzflüssigkeit. Der F. der Körner einer solchen festen Lsg. ist eine Funktion des Dampfdruckes, der Konzentration der festen Lsg. und der Korngröße. — 3. Disperse feste Phase + Lsg. In diesem Falle ist die Konzentration der Lsg. bei gegebenem Druck und Temp. eine Funktion der spezifischen Oberfläche. Die Löslichkeit der dispersen festen Substanz hängt also von der Größe ihrer Körner ab. b) $F = 2$ bei $r = 3$. Dies gilt z. B. für Systeme, aufgebaut aus: einer dispersen festen Phase + Lsg. + Dampf. Der Dampfdruck und die Konzentration der Lsg. solcher Systeme ist bei gegebener Temp. noch eine Funktion der Korngröße der festen Phase. — c) $F = 1$ bei $r = 4$; diesen Fall bietet das System: disperse feste Phase der Substanz A + feste Phase des Lösungsmediums B + Lsg. + Dampf. Die Koexistenztemp. dieser vier Phasen ist noch eine Funktion der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase.

Für *kolloidal disperse Systeme* kommt noch als fünfte innerliche Veränderliche die Konzentration der molekular-dispers gel. Phase hinzu. Trotzdem behält aber

die Phasenregel für diese Systeme die Gestalt: $F = 2 + n + x - r$ bei, d. h. die Phasenregel hat für sämtliche disperse Systeme überhaupt eine u. dieselbe Gestalt. Deshalb lese man über die Ausführungen des Vf. hinsichtlich der Anwendung der Phasenregel auf bestimmte Fälle kolloidal-disperser Systeme im Original nach. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1034—61. 14/10.; Ztschr. f. physik. Ch. 75. 48 bis 74. 1/11. Odessa. PAULS Realschule.)

V. ZAWIDZKI.

Leo Grunmach, *Über einen neuen Plattenapparat zur Bestimmung von Capillaritätskonstanten nach der Steighöhenmethode*. Zwischen zwei vertikalen ebenen Glasplatten, die, schwach gegeneinander gezeigt, so aufgestellt sind, daß sie sich längs einer vertikalen Kante berühren, zieht sich eine benetzende Fl. infolge der Capillarität in der Weise hoch, daß sie in der Nähe der Kante stärker steigt. Die Oberfläche der Fl. schneidet die Glasplatte längs einer Hyperbel. Aus der Lage jedes einzelnen Punktes derselben, der Dichte der Fl. u. dem Flächenwinkel der Platten läßt sich die Capillaritätskonstante der Fl. bestimmen, und eine ganze Hyperbel ist einer vollen Schaar von Steigröhren verschiedenen Durchmessers äquivalent, was eine gute Kontrolle ermöglicht. Die Lage der Hyperbeln wird entweder optisch mit dem Kathetometer oder photographisch fixiert. Untersucht wurden nach dieser Methode *Oleinsäure* (D. 0,8938), die bei 20° eine Oberflächenspannung von 0,02986 g/cm = 29,30-dyn/cm ergab, und absol. Alkohol von 99,54 Gewichts-% (0,0213 g/cm = 20,90-dyn/cm bei 20°). Der für Alkohol ermittelte Wert ist größer als der früher vom Vf. nach der Capillarwellenmethode gefundene (0,0195 g/m bei 20°) (Ann. d. Phys. [4] 9. 1284). Vf. vermutet, daß dies von der Zähigkeit herrührt, die sich bei der letzteren Methode als einer dynamischen geltend macht. (Physikal. Ztschr. 11. 980—85. 1/11. Berlin. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule. Königsberg.)

BYK.

Ilcilio Guareschi, *Francesco Selmi und die kolloidalen Lösungen*. Historische Bemerkungen. Vf. zeigt, daß SELMI die kolloiden Lsgg. bereits 1845 richtig erkannt habe. (Chem.-Ztg. 34. 1189—90. 10/11.)

GROSCHUFF.

W. Wolshin, *Zur Frage nach der Koagulation der Kolloide*. (Vgl. C. 1908. II. 486.) Vf. versucht die Beziehungen zwischen der koagulierenden Wrkg. der Salze

und der Konzentration der zu fällenden Kolloidlsg. aufzuklären. Zu dem Zwecke bestimmte er diejenigen Salz-mengen, die in kolloiden Lsgg. des Berlinerblaus verschiedener Konzentration die Koagulation hervorriefen. Berlinerblau wurde deshalb gewählt, da der Übergang vom Sol zum Gel ziemlich scharf in dessen Lsgg. zu beobachten ist. Das benutzte Berlinerblau hatte Vf. durch Fällung einer $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. mit einem Überschuß von $FeCl_3$ hergestellt, den erhaltenen Niederschlag mehrmals mit W. durchgewaschen u. zuletzt mit verd. Oxalsäure in Lsg. übergeführt. Außerdem hatte er auch mit dem l. Berlinerblau gearbeitet, das beim Versetzen der $K_4Fe(CN)_6$ -Lsgg. mit ungenügender Menge einer $FeCl_3$ -Lsg. resultiert (Lsg. B). Zur Koagulation dieser Lsgg. dienten Lsgg. von KCl, NaCl und NH_4Cl . Die vom Vf.

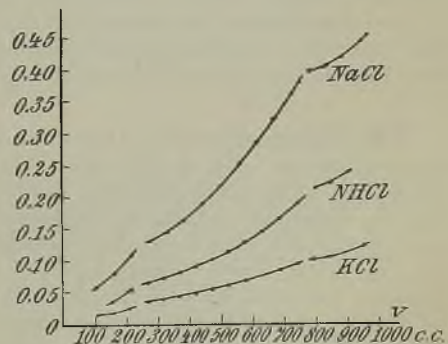


Fig. 41.

die vom Vf. Koagulation dieser Lsgg. dienten Lsgg. von KCl, NaCl und NH_4Cl . Die vom Vf.

mit Lsgg. des ersten Berlinerblaupräparates erhaltenen Resultate sind in Fig. 41 graphisch dargestellt worden. Als Abszissen dieses Diagrammes wurden aufgetragen: die Gesamtvolumina der Kolloidlg., die 0,79 g $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ enthielten, und als Ordinaten Grammolekel der genannten Salze, welche eine Koagulation der betreffenden Lsgg. bewirkten. Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, bestehen die einzelnen Kurven aus drei besonderen Zweigen, deren Schnittpunkte denselben Ordinaten entsprechen. Dies beweist, daß längs eines jeden dieser Kurvenzweige sich ein anderer Bodenkörper ausscheidet, d. h. ein anderes Koagulum. Also je nach der Konzentration der angewandten Berlinerblaulsg. erhält man verschiedene zusammengesetzte Berlinerblaugele. — Weiter folgt aus den Zahlendaten des Vfs., daß diejenigen Mengen von NaCl , NH_4Cl und KCl , die in derselben Lsg. des Berlinerblaus Koagulation hervorrufen, in einem einfachen molekularen Verhältnis zueinander stehen. Dieses Verhältnis beträgt für Lsgg. des peptisierten Berlinerblaus: $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{KCl} = 4:2:1$, und für Lsgg. des l. Berlinerblaus: $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{KCl} = 4:\frac{4}{3}:1$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 863—76. 24/8.)

v. ZAWIDZKI.

F. B. Young, *Über die kritischen Erscheinungen beim Äther*. Nach der klassischen Theorie werden Fl. und Dampf an der kritischen Temp. identisch. Demgegenüber haben zahlreiche Beobachter festgestellt, daß beim Verschwinden des Meniskus die D. der Fl. noch immer merklich größer ist als die des Dampfes, und haben zur Erklärung dieser Erscheinung verschiedene Hypothesen aufgestellt. Der Vf. diskutiert dieselben eingehend und kommt auf Grund seiner eigenen sehr sorgfältigen Verss. mit Äthyläther zu dem Schluß, daß alle Abweichungen von der ursprünglichen Theorie nur darauf zurückzuführen sind, daß die verwendeten Substanzen nicht gänzlich frei von Verunreinigungen waren, da schon äußerst geringe Mengen von gasförmigen Fremdstoffen die kritischen Erscheinungen sichtbar beeinflussen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung kann im Referat ohne die der Abhandlung beigegebenen Figuren nicht wiedergegeben werden. Die *kritische Temp. des Ä.* ergab sich zu $193,58^\circ$; die an der kritischen Temp. auftretende Opalescenz kann wahrscheinlich durch die von der kinetischen Theorie verlangten lokalen Temperaturdifferenzen erklärt werden.

In einem Anhang ist ein elektrisch regulierbarer Dampfthermostat für Arbeiten über kritische Erscheinungen beschrieben. (Philos. Magazine [6] 20. 793—828. Nov. Physical and Chem. Departm. Univ. of Bristol.)

SACKUR.

Léo Vignon, *Einfluß der chemischen Affinität bei gewissen, sogenannten Adsorptionserscheinungen*. (Vgl. S. 180. 769. 1251.) Vf. möchte den Ausdruck: „molekulare Attraktion“ durch die Bezeichnung „besondere Attraktion“ ersetzt wissen. Diese von der allgemeinen Attraktion verschiedene Kraft äußert sich zwischen Teilchen von jeglicher Art, aber nur in sehr geringen Abständen voneinander in einem sehr eng begrenzten Felde. Diese besondere Attraktion ruft die Erscheinungen der Kohäsion, Adhäsion, Reibung, Capillarität, Viscosität u. Oberflächenspannung hervor, sie ist sehr stark in festen, weniger stark in fl., nahezu völlig unwirksam in gasförmigen Körpern. Beim Studium der Adsorptionserscheinungen muß man vor allem den physikalischen Zustand der Körper in Betracht ziehen und insbesondere feststellen, ob wahre oder falsche Lsgg. vorliegen. Wenn die Oberfläche eines festen Körpers mit einer falschen Lsg. oder einem fl. oder feste Substanzen suspendiert enthaltendem Gase in Berührung kommt, so werden die festen oder fl., nicht gel. Teilchen von der Oberfläche des festen Körpers einfach durch die Wrkg. der be-

sonderen Attraktion fixiert. Der letztere Fall tritt ein bei der Fixierung kolloidal gel. Farbstoffe durch Sand u. Asbest.

Vf. prüfte die Frage, wie weit die chemische Natur der festen Oberfläche die Adsorptionserscheinungen beeinflusst, indem er an Stelle von Sand u. Asbest andere unl., aber chemisch aktive Körper, wie SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO u. Seide, mit wahren Lsgg. von Farbstoffen (Pikrinsäure u. Fuchsin S) zusammenbrachte. Es ergab sich, daß SiO_2 , ebenso wie die chemisch unwirksamen Körper (Asbest), keinen Farbstoff fixierte, während Al_2O_3 , ZnO u. Seide eine beträchtliche Adsorption zeigten, wenn die Berührungszeit eine genügend lange war. Man muß also annehmen, daß die chemische Affinität diejenige Kraft ist, welche die Fixierung gewisser, wirklich gel. Substanzen durch gewisse Oberflächen bestimmt. Die Adsorptionserscheinungen umfassen also zwei gänzlich verschiedene Fälle: Die kolloidal gel. oder suspendierten Substanzen werden durch die besondere Attraktion fixiert, während die wirklich gel. Substanzen der chemischen Affinität unterliegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 673—75. [17/10.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 985—88. 20/11.)

DÜSTERBEHN.

W. C. Mc C. Lewis, *Über Autosorption (Autoadsorption)*. (Vergl. S. 1731.) Der für die Berechnung des Binnendruckes gewöhnlich gebrauchte Ausdruck von DUPRÉ (Théorie mécanique de la Chaleur, Paris 1869) $K = \lambda/2v$, worin v das spez. Volumen, λ die latente Verdampfungswärme von 1 g ist, ist nicht genau und durch die Form $K = \lambda_1/v$, zu ersetzen, worin K , der Binnendruck in der Oberflächenschicht, v , das spez. Volumen in der Oberflächenschicht, λ_1 die innere latente Wärme von 1 g ist. Die nach der Methode von DUPRÉ und die aus der VAN DER WAALSschen Gleichung berechneten Binnendrucke sind merklich voneinander verschieden. Dieser Widerspruch wird durch die Annahme, daß die D. der Fl. in der Oberflächenschicht σ_s größer ist als die in ihrer Hauptmasse σ_m , beseitigt. Die größere D. in der Oberflächenschicht der Fl. bezeichnet Vf. als Autosorption. Der Beziehung von BAKKER (Dissert. Schiedam, 1888) für die molekulare Verdampfungswärme gibt Vf. die Form: $\lambda = a/v + R T/M$ oder $\lambda_1 = a/v_s$, worin a die VAN DER WAALSsche Konstante ist. Mittels dieser Beziehung ist es möglich, v , und daher σ_s aus der latenten Verdampfungswärme zu berechnen. Vf. zeigt an Verss. von I. TRAUBE (Ann. der Physik [4] 8. 300; C. 1902. II. 494), daß bei organischen Fl. und bei W. tatsächlich $\sigma_s > \sigma_m$ ist. Bei fl. u. festen Elementen sind dagegen σ_s und σ_m praktisch identisch, was auf eine äußerst geringe Autosorption bei diesen deuten würde. Für W. von gewöhnlicher Temp. berechnet sich der Dichte- oder Massenüberschuß in der Oberfläche zu 10^{-6} bis 10^{-7} g in 1 qcm. Zuletzt diskutiert Vf. die allgemeine Struktur der Oberflächenschicht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 197—205. Okt. [25/8.] London. Physik.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Felix Ehrenhaft, *Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen, die kleiner zu sein scheinen als die Ladung des einwertigen Wasserstoffions oder Elektrons und von dessen Vielfachen abweichen*. In der Hauptsache übereinstimmend mit einer früheren Abhandlung des Vfs. (S. 778). Ausführlichere Angaben über Verss. mit P-Nebeln, die von K. Przißram ausgeführt sind, werden gemacht. Die Häufigkeit bestimmter Werte der Elementarladung wird als Funktion der Größe dieser Ladung in elektrostatischen Einheiten aufgetragen. Dabei treten auch bei Häufung der Einzelversuche (1000 Messungen) deutliche Maxima auf, die Vf. nicht als zufällige Schwankungen meint deuten zu können. Ein stark hervortretender Höchstwert liegt bei $7 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., ein schwächerer bei $12,1 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., ein noch schwächerer bei $17 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. Aus den schwach angedeuteten Maximis zwischen 19 und 20 und unter 24 E. S. E. kann kaum etwas



geschlossen werden. Die Häufungsstellen haben an verschiedenen Tagen nicht dieselbe Lage, sondern sind bisher unaufgeklärten Schwankungen unterworfen. In der Diskussion des auf der Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrages wird hauptsächlich der Einfluß der Form der Teilchen auf ihre Bewegung erörtert. (Physikal. Ztschr. 11. 940—52. 1/11. Wien-Königsberg.) БУК.

F. A. Schulze, *Elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft Heusler-scher Legierungen*. Die beiden genannten Größen werden als Funktionen der Zeit bestimmt, indem man die Legierungen bei verschiedenen Temp. altern läßt. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit auf etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache der Anfangswerte zu, um so schneller, je höher die Temp., indes mit einem Minimum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei 225° . Die thermoelektrische Kraft verhält sich ähnlich bis zu Alterungstemp. von 200° . Darüber nimmt sie zunächst ab, steigt dann aber auf das Doppelte des Anfangswertes. Die Änderungen entsprechen den zeitlichen Änderungen der magnetischen Eigenschaften. (Physikal. Ztschr. 11. 1004—5. 1/11. Marburg-Königsberg.) БУК.

P. De Heen, *Über die von der Materie nach Stromdurchgang aufgenommenen permanenten Eigenschaften*. Werden zwei mit gleichen Lsgg. gefüllte Schalen, die durch einen Heber verbunden sind, und deren eine die Anode, deren andere die Kathode enthält, längere Zeit vom Strom durchflossen, dann die Heber entfernt, so besitzen die beiden Lsgg. dauernd verschiedene Eigenschaften, die nach Vf. auf den in der Kathodenlsg. befindlichen freien negativen Teilchen und den in der Anodenlsg. befindlichen freien positiven Teilchen beruhen. Die Unterschiede zeigen sich darin, daß die kathodischen Fl. Phosphoreszenzphänome (CaS), BROWNSCHE Bewegung und die Pflanzenkeimung steigern, während die anodischen Fl. ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 540—46. 15/9. [2/7.*]) ЛОБ.

G. C. Schmidt, *Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen*. Die qualitativ vom Vf. (vgl. G. C. SCHMIDT und W. HECHLER, Ber. Dtsch Phys. Ges. 5. 39; C. 1907. I. 1479) konstatierte Leitfähigkeit von Salzdämpfen ist quantitativ schwer zu untersuchen, weil sie sich mit der Zeit verändert. Die Gründe dieser Veränderlichkeit aufzufinden und sie zu beseitigen, ist der Zweck der Arbeit. Verschiedene Möglichkeiten werden durch den Versuch zurückgewiesen. Da die Salze (CdJ_2 und ZnJ_2) sich bei höherer Temp. zersetzen, und die Vers. im lufthaltigen Raume vorgenommen wurden, so war eine Wechselwrkg. von J_2 und Zn, resp. Cd mit Sauerstoff und Wasserdampf als Grund der Veränderlichkeit denkbar. Aber dies ist nicht der Fall, da Evakuieren nichts ändert. Ferner könnte man an eine radioaktive Substanz denken, die mit der Zeit herausdestilliert, oder an Ermüdungserscheinungen der Oberfläche des Salzes oder eine Umwandlung des CdJ_2 in eine zweite Modifikation. Solche Wrkgg. werden durch besondere Verss. ausgeschlossen. Verarmung an Ionen während des Stromdurchgangs findet zwar statt; aber da auch, ohne daß ein Strom hindurchgeht, die Leitfähigkeit abnimmt, so ist die Verarmung nicht die einzige Ursache der Abnahme der Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit der Ionen vermindert sich im Laufe der Zeit durch Anlagerung von neutralen Molekülen. Da aber auch jenseits der EMK. des Sättigungsstroms die Leitfähigkeit mit der Zeit abnimmt, so genügt auch dies noch nicht zur vollständigen Erklärung der Erscheinung. Dazu kommt nämlich noch ein Prozeß, der die Zahl der Ionen vermindert, die Rk.: $\text{Cd}^+ + \text{J}_2 = \text{Cd}^{++} + \text{J}_2$. Während bei den *Cadmiumsalzen* die Leitfähigkeit mit der Zeit abnimmt, nimmt sie bei den *Zinksalzen*

anfangs zu, um später abzunehmen. Der Unterschied rührt daher, daß die Zerfallsgeschwindigkeit bei den Zn-Salzen viel größer ist als bei den Cd-Salzen. Die Diskussion des Vorgangs führt zu einem Einfluß der Größe der Oberfläche des Salzes, der sich nachweisen läßt. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß somit das Gleichgewicht abgewartet und die Oberfläche konstant gehalten werden. Unter konstanten Bedingungen wurde als Einfluß der Temp. auf die Leitfähigkeit festgestellt, daß derselbe sehr bedeutend ist infolge der Superposition von Zunahme der Beweglichkeit u. der Dissoziation. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen EMK. u. Leitfähigkeit im Gleichgewichtszustand darstellt, verläuft anfangs geradlinig mit zunehmender EMK.; steigert man die EMK. noch weiter, so erhält man Sättigung, darauf erfolgt Zunahme der Leitfähigkeit infolge von Stoßionisation, bis schließlich die leuchtende Entladung einsetzt. Mit Abnahme des Druckes nimmt die Leitfähigkeit stark zu. Nach dem NERNSTschen Verteilungssatz folgt aus der Anlagerung von Molekülen an die Ionen im Gaszustande auch eine solche im fl. bzw. festen Zustande. (Physikal. Ztschr. 11. 967—72. 1/11. Münster i. W. Königsberg.)

BYK.

Franz Streintz, *Die Wanderung der Ionen im Wasservoltameter*. Bemerkung zu dem früheren Aufsatz (vgl. S. 1629) bezüglich der Berechnung der Niveaudifferenzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 980. 15/11. [10/10.])

BLOCH.

Edgar Buckingham, *Zur Definition des idealen Gases*. Der Vf. diskutiert die verschiedenen gebräuchlichen Definitionen für ein ideales Gas und findet die folgende als die einfachste und zweckmäßigste: Ein ideales Gas ist ein Gas, das dem BOYLESchen Gesetz folgt und keinen JOULE-THOMSONSchen Effekt zeigt. (Ion 2. 317—33. Oktober. Washington.)

SACKUR.

Ida Frances Homfray, *Notiz zur Abhandlung: „Die Absorption von Gasen durch Holzkohle“*. Berichtigungen und Ergänzungen zur Abhandlung in Ztschr. f. physik. Ch. 74. 139; vgl. S. 1019. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 687—88. 15/11. [5/10.] Univ. Coll. London.)

BLOCH.

P. De Heen, *Interpretation des latenten Bildes mittels der Ionentheorie*. Die vom Vf. angestellte Hypothese ist die folgende: Wenn ein Atom der Wrkg. einer Lichtschwingung unterliegt, so kann diese Wrkg. in einer momentanen Erschütterung bestehen oder in einer dauernden, die dem Atome Reaktionsfähigkeiten gibt, die es vorher nicht besaß, und zwar durch Herstellung einer besonderen Gleichgewichtsstörung. Die Substanz wird dabei nicht ionisiert, sondern jodynamisiert. Die Gleichgewichtsstörung führt zu einem neuen labilen Gleichgewicht, das nach der Belichtung durch das latente Bild repräsentiert wird. Vf. wendet diese Hypothese auf orthochromatische Platten u. fluoreszierende Substanzen an. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 546—52. 15/9. [2/7.*.])

LÖB.

Constantin Zakrzewski, *Über die Dispersion einiger Metalle im sichtbaren Spektrum*. Zweite Mitteilung. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. A. 77; C. 1910. I. 1958.) Vf. beschreibt in dem ersten Teil seiner Mitteilung eine neue Methode zur Messung der Elliptizität des von einem kleinen Metallspiegel reflektierten, konvergent einfallenden Lichtes. Nach einer eingehenden Prüfung der Brauchbarkeit dieser Meßmethode an einem Kobaltspiegel wendet sie Vf. zur Best. der *Dispersion des Graphits* im sichtbaren Spektrum an, um an diesen Daten einige Konsequenzen der MAXWELLSchen Lichttheorie zu prüfen. Diese Prüfung ergab u. a., daß, in Übereinstimmung mit der MAXWELLSchen Theorie, aus den

gemessenen Werten der Brechungsexponenten ν und der Extinktionskoeffizienten κ , laut Gleichung $\nu^2 - \kappa^2 = \epsilon$, ein ziemlich konstanter Wert für die DE. des Graphits, $\epsilon = 5,93$, resultiert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 116—25. 23/4. Krakau. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

St. Loria und C. Zakrzewski, *Über die optischen Konstanten einiger das magneto-optische Kerrphänomen aufweisenden Substanzen*. ST. LORIA hat vor kurzem (vgl. S. 63) das magneto-optische Kerrphänomen an ferromagnetischen Verb. und Legierungen untersucht und dabei im sichtbaren Spektrum die früher schon im Ultrarot beobachtete Inversion des Vorzeichens der Drehung der Polarisationssebene festgestellt. Es zeigte sich, daß im Falle des *Cupriferrits* ($\text{CuO}, \text{Fe}_3\text{O}_3$) die Dispersionskurve des magnetischen, polaren Kerreffektes bei $\lambda = 577 \mu\mu$ durch Null hindurchgeht. Rechts und links vom Nullpunkte war der Sinn der Drehung der Polarisationssebene des reflektierten Lichtes verschieden. Im Falle des *Magnetits* gab es sogar mehrere solcher Inversionspunkte, und zwar einen bei $\lambda = 464 \mu\mu$ und zwei andere zwischen $1,0$ und $1,5 \mu$. — Dieser eigentümliche Verlauf des Kerreffektes legte die Frage nahe, ob die Lage der Inversionspunkte mit dem Verlaufe der gewöhnlichen Dispersion des Brechungs- und Extinktionskoeffizienten der betreffenden Substanzen in Beziehung steht. Um diese Frage zu entscheiden, haben Vf. nach der Methode von ZAKRZEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. A. 77; C. 1910. I. 1958) zunächst die Elemente der Elliptizität des an Spiegeln von Cupriferrit, Magnetit und Invar reflektierten parallelen Lichtes bestimmt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 278—86. 22/7. [4/7.*] Krakau. Physikal. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

Alois F. Kovarik, *Die Wirkung von Druck- und Temperaturänderungen bei Gasen auf die Bewegung der vom ultravioletten Licht erzeugten Ionen*. Die durch die ultraviolette Bestrahlung von Metallplatten erzeugten negativen Ionen bestehen bekanntlich bei Atmosphärendrücken aus Molekelaggregaten, während sie bei stark vermindertem Druck große Beweglichkeit besitzen. Der Vf. unternimmt es, experimentell zu prüfen, ob bei kontinuierlicher Druckverminderung eine allmähliche Abnahme der Ionengröße eintritt, und untersucht ferner der Einfluß der Temp. Zu den Vers. dienten feuchte und trockene Luft und Kohlendioxyd, die Methode ist die von RUTHERFORD angegebene Wechselfeldmethode. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Beweglichkeit der Ionen ist bei Atmosphärendruck in trockener Luft größer als in feuchter und in Luft größer als in *Kohlendioxyd*, sie ist unabhängig von der Natur des bestrahlten Metalles. Bis zu einem Druck von 200 mm abwärts bleibt das Prod. von Beweglichkeit und Druck konstant, unterhalb 200 mm wächst es mit abnehmendem Drucke, u. zwar bei kleinen Drucken sehr stark. Mit steigender Temp. ($84,5$ — 698° absol.) nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temp. zu, und zwar bei höheren Temp. umgekehrt proportional der Gasdichte. Bei der Temp. der fl. Luft ist die Beweglichkeit jedoch viel geringer als der Gasdichte entspricht, so daß hier die Annahme größerer Molekularaggregate gerechtfertigt erscheint. (Ion 2. 289—314. Oktober. Physical. Lsb. der Univ. Minnesota.)
SACKUB.

Erich Marx, *Zweite Durchführung der Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen*. Die Arbeit ist ein gekürzter Vortrag auf der Königsberger Naturforscherversammlung nach einer ausführlichen Publikation (Abh. d. K. S. Ges. d. Wiss. 32. 81—159. 1910). Vf. modifiziert seine frühere Methode (Ann. der Physik [4] 28. 37; C. 1909. I. 618) in der Weise, daß er den Nachteil derselben, die Abstimmungsnotwendigkeit der Vakua, vermeidet. Zur Messung wird nunmehr derjenige

Auslösungseffekt benutzt, der früher für die Einstellung der Null überhaupt nicht, sondern lediglich außerhalb derselben in Betracht kam. Der verwendete Grundeffekt (Physikal. Ztschr. 9. 731; C. 1909. I. 250) besteht darin, daß, wenn die Elektrode im Empfänger negativ angetroffen wird, bei höherem Druck im Empfänger durch die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die Funkenentladung erleichtert wird, daß sie aber erschwert wird, wenn die Elektrode positiv angetroffen wird. Die Verhältnisse bleiben bei niedrigem Druck die gleichen, nur daß die Entladung elektrometrisch beobachtet werden muß. Mit der neuen Methode läßt sich das doppelte Ziel erreichen, das Problem auf neuem, unabhängigen Wege unter Vermeidung einer Nullmethode zu lösen und zweitens unabhängig durch absol. quantitative Messung die theoretische Auffassung des App. der früheren Nullmethode auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Vf. findet für die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen Lichtgeschwindigkeit innerhalb 3%. Die neue Methode ist durchsichtiger als die erste, aber weniger genau. Als Nebenresultat ergibt sich die Unzulässigkeit der Hypothese von BRAGG, nach welcher die Röntgenstrahlung korpuskularer Natur sein soll. (Physikal. Ztschr. 11. 952—56. 1/11. Leipzig-Königsberg.)
BYK.

W. Matthies, *Über Ionisation und Luminescenz in der Aureole der Quecksilberdampf Lampe*. Vf. setzt seine früheren Unterss. über Aureolen (Ann. der Physik [4] 30. 633; C. 1910. I. 404) fort. Als besonders geeignet wird das von J. STARK und REICH kurz beschriebene Phänomen des leuchtenden Dampfstrahls ausgewählt. Dieser wird seitlich aus dem Erzeugungsraum (einer ARONSSCHEN Hg-Lampe) ausgestoßen u. in dem mit Sonden versehenen seitlichen Vakuum auf seinen Ionisationszustand und seine spektrale Beschaffenheit untersucht. Ionisation und optisches Absorptionsvermögen gehen parallel. Der Strahlungsvorgang soll bei der Wiedervereinigung der Ionen auftreten. Vf. folgert aus dieser theoretischen Vorstellung, daß die Luminescenz durch äußere elektrische Kräfte muß beeinflußt werden können. Es läßt sich in der Tat zeigen, daß je mehr Ionen durch unselbständige Strömung entfernt werden, je weniger Ionen also zur Rekombination Gelegenheit finden, desto geringer die Lichtemission des Hg-Dampfes ist. Ionisation wie Luminescenz besitzen je ein Druckmaximum, deren Lage aber nicht genau zusammenfallen. (Physikal. Ztschr. 11. 956—61. 1/11. [Sept.] Münster i. W.-Königsberg.)
BYK.

W. E. Pauli, *Über unsichtbare Phosphorescenz*. Die Phosphorescenz von 50 nach den Vorschriften von LENARD u. KLATT hergestellten Phosphoren wurde im Ultraviolett und Ultrarot photographisch, im letzteren Falle mit sensibilisierten Platten (Exposition 10 Stdn.) untersucht. Die zahlreichsten ultravioletten Banden zeigen die Ca-Phosphore, weniger die Sr-Phosphore, gar keine die Ba-Phosphore; sie liegen im allgemeinen nicht unter 300 $\mu\mu$ außer bei intensiver Erregung durch Kathodenstrahlen. Ultrarote Phosphorescenz wurde nur bei 4 Phosphoren beobachtet. Am weitesten ins Ultrarot geht ein CaNiF-Phosphor (bis ca. 915 $\mu\mu$). Die auslöschende u. erregende Wrkg. der unsichtbaren Phosphorescenz muß eliminiert werden, wenn man die reine Abklingung einer sichtbaren Bande beobachten will. Nach LENARD muß für Phosphore mit dem gleichen Schwermetall die Wellenlänge (λ) des Energiemaximums der Emission von der DE. des Erdalkalisulfids (D) abhängen in der Art, daß $\frac{\lambda}{\sqrt{D}} = \text{konst.}$ Das bestätigt sich an den sichtbaren wie unsichtbaren Banden. Vf. gibt einen Phosphor an, der nur ultraviolettes Licht aussendet (2 g CaS; 0,1 g K₂SO₄; 0,0002 g Ag, 20 Minuten geblüht) und einen

solchen, der nur ultraviolette gibt (3 g SrS; 0,07 g CaF₂; 0,07 g K₂SO₄; 0,00006 g Ni, 25 Minuten geglüht). (Physikal. Ztschr. 11. 991—93. 1/11. Jena-Königsberg.)
BYK.

Maryan Smoluchowski, *Über die Wärmeleitfähigkeit pulverisierter Körper*. Vf. hatte die Wärmeleitfähigkeit verschiedener pulverförmiger Stoffe, wie des Quarzsandes, des Zinkstaubes, des Eisenpulvers, des Zinkpulvers, des Reismehls, des Lycopodiumsamens, des Kupferoxyds, des Lampenrußes und der Infusoriende experimentell bestimmt und dabei den Einfluß der Natur und des Druckes derjenigen Gase festgestellt, die die Zwischenräume der genannten Pulver ausfüllten. Die Ergebnisse dieser Messungen, die in zahlreichen Zahlentabellen zusammengestellt und durch entsprechende Kurven veranschaulicht wurden, beweisen, daß die Wärmeleitfähigkeit pulverisierter fester Stoffe hauptsächlich durch die Natur und den Druck des sie ausfüllenden Gases bestimmt wird. Sie wird sehr gering, falls man das Gas vollständig entfernt.

Vf. gibt eine quantitative Theorie dieser Erscheinungen auf Grund des von ihm früher festgestellten „Temperatursprunges, der sich an der Berührungsfläche fester Stoffe mit Gasen ausbildet. Durch das Zustandekommen dieses Temperatursprunges läßt sich der Einfluß aller bestimmenden Faktoren auf die Wärmeleitfähigkeit der Pulver, wie z. B. der Einfluß der Natur und des Druckes des ausfüllenden Gases, der Einfluß der spezifischen Wärmeleitfähigkeit der Pulverkörner, der Größe dieser Körner, ihres Kompressionsgrades etc., ungezwungen erklären u. auch voraus berechnen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 129—53. 20/5. [2/5.*] Lemberg. Physik. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

P. Walden, *Einige Molekulargrößen in Phosphoroxchlorid als kryoskopischem Solvens*. Phosphoroxchlorid (gereinigt durch fraktionierte Dest. u. Krystallisation) ist ein dissozierendes Medium; F. +1,25°; kryoskopische Konstante im Mittel (nach Bestst. mit Naphthalin, Bzl., Nitrobenzol, PCl₃, CCl₄) 76,8; latente Schmelzwärme 19,8. Phosphorsäureanhydrid, P₂O₅, Chromsäureanhydrid, CrO₃, Jodsäureanhydrid, J₂O₆, sind in POCl₃ praktisch unl. Dagegen sind festes Chlorjod, JCl, sublimiertes Cyanjodid, CNJ, Salpetersäureanhydrid (frisch destilliert farblos), N₂O₅, Überchlorsäureanhydrid, Cl₂O₇, Übersmiumsäureanhydrid, OsO₄, in POCl₃ ll. und in dieser Lsg. monomolekular. — In Bromoform (F. +7,8°; kryoskopische Konstante nach Bestst. mit Brombenzol 144) ist sowohl festes (α -Modifikation) als flüssiges Chlorjod (β -Modifikation) monomolekular. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 307—16. 5/11. [15/9.] Riga. Physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.)
GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

J. Ivon Graham, *Die Absorptionsspektren von Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und ihre Beziehung zur Molekularkomplexität dieses Elementes*. Der Vf. photographierte auf Veranlassung von W. N. HARTLEY die Absorptionsspektren des Schwefeldampfes bei Temp., welche den zwei Molekulargrößen S₈ u. S₂ entsprechen. Die Photographien wurden für Temp. aufgenommen, welche von 530° ab bis zu 900° variierten bei Atmosphärendruck u. bei konstantem Temp. unter Drucken, welche bis auf 10 mm herabgingen. Die Photographien bei konstantem Druck zeigen zwei hervortretende Absorptionsspektren, welche zweifellos den zwei festgestellten Molekularkomplexen entsprechen. Diese beiden Spektren werden den Oscillationen der S₈- und S₂-Molekularsysteme zugeschrieben. Dem ersteren entspricht eine Serie von Absorptionsbanden zwischen den Frequenzen n ($= 1/\lambda$) 2000 u. n 2600 mit einer maximalen Absorption um n 2500 herum. Dem

relativ leichteren S_8 -System gehört eine Serie von Banden an, welche zwischen n 2900 und n 3820 liegen mit maximaler Absorption um n 3750 herum. Da nur zwei Spektren hervortreten, so darf man schließen, daß die Gleichung $S_8 = 4S_2$ die einzige Rk. darstellt, welche sich bei der Dissoziation des Schwefeldampfes ereignet von seinen Kp. an (448°) bis zu etwa 900° . — Die Photographien der Absorptionsspektren des Dampfes bei verschiedenen (konstanten) Temp., aber unter vermindertem Druck, zeigen an, daß über 580° die Dissoziation des Moleküls S_8 eine einfache ist, d. h. es findet eine direkte und vollständige Dissoziation in S_2 statt. Bei oder unter 520° bilden sich bei der Dissoziation dagegen Moleküle, deren Größe zwischen den beiden genannten liegt. — Betreffs der Einzelheiten und des Experimentellen sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 311—23. 21/10. [23/6.] Roy. Coll. of Science. Dublin.)

BLOCH.

William R. Flint, *Untersuchungen über die Komplexität des Tellurs*. Vf. hat in vorliegender Arbeit die früher (vgl. BROWNING u. FLINT, Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 112; C. 1909. II. 1694) beschriebene hydrolytische Methode zur Fraktionierung des Tellurs derart modifiziert, daß eine schnellere Trennung jeder Endfraktion unabhängig von der anderen erzielt wurde. Unter Anwendung der gebräuchlichen Reinigungsmethoden wurde eine große Menge Te hergestellt, welches, wie sich mit dem basischen Nitratverf. in 5 Verss. mit 20 g zeigte, das At.-Gew. 127,5 zeigte. Wiederholte Hydrolyse mit h. W. aus einer Lsg. von 500 g dieses Präparates in HCl ergab in 10 Fraktionen ein Prod., das aus 23 g Dioxyd bestand. Das Tellur dieser 10. Fraktion zeigte das At.-Gew. 124,3, das gleichfalls nach der basischen Nitratmethode in 7 Verss. mit 21 g bestimmt wurde. Zwei in der gleichen Weise behandelte Mittelfraktionen gaben die Zahlen 126,6 und 125,4. Es zeigt sich also an diesen 3 Resultaten eine fortschreitende Verminderung des At.-Gew. Während der Ausführung der Verss. mit dem basischen Nitrat wurde eine dauernde, wenn auch kleine Gewichtsabnahme der benutzten Platintiegel beobachtet. Diese Tatsache legt die Möglichkeit nahe, daß das Tellur mit etwas Pt verunreinigt worden ist; zweitens herrschte bei der Ausführung der Verss. eine ungewöhnliche Feuchtigkeit in der Atmosphäre. Beides würde den Wert für das At.-Gew. erhöhen. Es ist deswegen zurzeit unmöglich, den Schluß mit Sicherheit zu ziehen, daß die Zahl 124,3 das wahre At.-Gew. darstellt, da derselbe vielleicht etwas unterhalb dieser Zahl liegt.

In dem zweiten Teil seiner Mitteilung gibt Vf. einen Bericht über einen Vers. zur Fraktionierung durch HNO_3 und über die vorläufige Unters. des weniger leicht hydrolysierbaren Teiles. — Es wurde gefunden, daß die in HNO_3 unlöslichere Fraktion durch Hydrolyse in der Hitze ungefähr 6,5% mehr Dioxyd lieferte als der löslichere Teil. Verss. mit dem basischen Nitrat am weniger l. Teil ergaben den Mittelwert 126,51. Ob diese Tatsache zeigt, daß eine schnellere Fraktionierung durch Hydrolyse der Nitrate als durch die der Chloride erzielt werden kann, bleibt einer späteren Unters. vorbehalten. Atomgewichtsbestst. des löslicheren Teiles sind bisher nicht ausgeführt worden.

Das Tellur aus den Filtraten der Hydrolyseverss. mit HCl wurde mit Ammoniak und Essigsäure ausgeschieden, das so erhaltene Dioxyd in HCl gel. und die Lsg. mit W. verd. Das Filtrat von dem so erhaltenen Dioxyd wurde wieder zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak und Essigsäure zers. und die Operation wiederholt, wobei man immer nur den Ammoniak-Essigsäureniederschlag der vorhergehenden Operation benutzte. Bei 4 Fraktionierungen erhielt man fast genau 500 g Dioxyd durch Fällung mit W., während der nicht hydrolysierte Teil, der mit Ammoniak und Essigsäure gefällt war, kaum aus 10 g bestand. Aus diesem erhielt man durch Verdünnen und Abkühlen der salzsauren Lsg. eine sehr kleine

Menge Dioxyd, aus dem Filtrat beim Erhitzen zum Sieden und Neutralisieren eines Teiles der S. durch NH_3 ein orangefarbiges, kryst. Prod. (ca. 8 g). Nach Filtration der Fl. und abermaligem Erhitzen zum Sieden wurde nochmals Ammoniak zugesetzt, aber nicht soviel, um die vorhandene S. zu neutralisieren. Hierdurch bildete sich ein weiterer kryst. Nd. von gelber Farbe (ca. 1 g). Aus dem Filtrat dieser letzten Substanz wurde durch Erhitzen und vollständige Fällung mit Ammoniak und Essigsäure eine geringe Menge eines flockigen Nd. erhalten, in dessen Filtrat Stannochlorid weder in saurer, noch alkal. Lsg. einen Nd. erzeugte, und das deshalb verworfen wurde. Der flockige Nd. wurde in HNO_3 (1,25) gel., die Lsg. filtriert, verdampft und fast auf Rotglut erhitzt; das Endprod. bestand aus ungefähr 0,1 g eines blaßgrünen Pulvers. — Alle Rkk. dieser drei Prodd. scheinen mit denen des Te übereinzustimmen mit einer Ausnahme: wenn ein Überschuß von Ammoniak zu einer Lsg. der grünen Substanz in HCl hinzugefügt wird, so löst sich der durch Neutralisation der S. erhaltene Nd. nicht vollständig im Überschuß von Alkali; aus der abfiltrierten Fl. fällt Stannochlorid nach dem Ansäuern einen schwarzen Stoff, wahrscheinlich Tellur; der in Ammoniak unl. Nd. gibt nach Auflösung in HCl mit demselben Reagens einen schwarzen Nd. — Durch Anwendung einer größeren Materialmenge hofft Vf., hinreichende Mengen dieser Prodd. herstellen zu können, so daß die Best. ihrer Natur möglich ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 209—19. September; Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 251—62. 12/10. [11/7.] New Haven, U. S. A. The Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) BUSCH.

F. Foerster und J. Blich, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens nitroser Gase gegen Wasser und wässrige Alkalilösungen.* (Vgl. FOERSTER, KOCH, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2161; C. 1908. II. 1767.) Die Oxydation des Stickoxyds zu NO_2 durch freien O verläuft zwischen 0 u. 100° bei niedrigerer Temp. schneller als bei höherer; die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges hat einen nicht sehr großen negativen Temperaturkoeffizienten. Eine Erklärung dieses, auch von BODENSTEIN festgestellten Befundes wird versucht, in Anlehnung an die von RASCHIG ausgesprochene Vermutung, daß das NO mit O zunächst zu (einem oder mehreren) unbeständigen Primäroxyden zusammentritt: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{-NO}\cdot\text{O}_2$; $\text{NO}\cdot\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$. Das durch die 1. Gleichung ausgedrückte Gleichgewicht müßte sich mit steigender Temp. zu Ungunsten des Primäroxyds verschieben. — Möglicherweise traten auch bei anderen Autoxydationsvorgängen negative Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° auf.

Die Annahme von LE BLANC, daß in einem Gase, in welchem nur ein Teil des NO zu NO_2 oxydiert ist, das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ besteht, und daß Alkalilauge aus diesem vornehmlich N_2O_3 auflöst, so daß es sich gegen diese verhält, als bestände es aus N_2O_3 , wird bestätigt durch den Nachweis, daß N_2O_3 weit schneller von Alkalilauge gel. wird als NO_2 (bezw. N_2O_4). Gemische von NO und NO_2 werden daher von Alkalilauge viel gründlicher zurückgehalten als reines NO_2 . (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2017—25. 28/10. [28/7.] Dresden. Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

H. O. Jones und J. K. Matthews, *Über die Reduktion von Nitrosylchlorid.* Wirken Nitrosylchlorid und Äthylmercaptan in äth. Lsg. bei -80° aufeinander, so bildet sich Äthyldisulfid u. durch Reduktion des NOCl geringe Mengen von *Hydroxylaminchlorhydrat*. Schwefelwasserstoff und NOCl geben in Ä. oder PAe. *Ammoniumchlorid* und S, selbst bei niederen Temp. Daneben entsteht etwas Chlorschwefel als Prod. der Einw. von Nitrosylchlorid auf den gebildeten S. Im Gaszustand bilden die beiden Körper S, Chlorschwefel, HCl , NO , N und NH_4Cl , aber kein $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. — Wasserstoff und NOCl ; mit H beladenes Pd gibt bei ge-

wöhnlicher Temp. mit NOCl Pd-Chlorid, NO u. N ; werden H u. NOCl bei Temp. zwischen 100 und 230° über Pd geleitet, so wird NH_4Cl gebildet und das Pd nicht merklich angegriffen. Wird ein Gemisch von NOCl u. H über feinverteiltes Pt geleitet, so erfolgt zuerst lebhaftere Rk., die Temp. im Kältegemisch des Pt steigt rasch bis zur Rotglut, und NH_4Cl wird gebildet. Bei langsamem Überleiten der Gase über Pt wurde etwas Hydroxylaminchlorhydrat gebildet, aber höchstens 5% des NH_4Cl , daneben N . — Mit Nickel gibt ein Gemisch von NOCl u. H ebenfalls NH_4Cl . (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 529—30. 20/10. [23/5.] Clare Coll. u. Downing Coll.) BLOCH.

Thomas Steel, Über das Vorkommen eines kristallinischen Arsensulfats in einem Schwefelverbrennungssofen. Der Vf. hat einen von F. W. STEEL beobachteten Absatz weißer Krystalle in den Seitenröhren eines Schwefelbrenners als reines Arsensulfat, $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, mit einer geringen zufälligen Beimischung von Sand festgestellt. Das Sulfat bildet ein Sublimat von perlglänzenden, federigen Platten. Es hat sich in den eisernen Seitenröhren einer Verbrennungskammer von japanischem Schwefel gebildet, welcher durchschnittlich $0,005\%$ As enthält. Die Krystalle sind hygroskopisch, die Lsg. in W . reagiert stark sauer, es tritt Hydrolyse in arsenige S . u. H_2SO_4 ein. Eine h. gesättigte Lsg. scheidet beim Abkühlen Krystalle von arseniger S . aus. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zers. sich die Verb. ebenfalls in die Komponenten, welche jede für sich sublimieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1142. 15/10. [18/5.] Sydney u. Clyde, NSW.) BLOCH.

Livio Cambi, Über das Siliciummonosulfid. I. Mitteilung. Die Existenz der Verb. SiS ist noch nicht sichergestellt. Vf. gewann es aus Ferrosilicium (mit 90% Si), das, mit S -Pulver im Verhältnis von $1:2$ gemischt, mit einem elektrischen Strom von etwa 80 Amp. behandelt wurde. Die im CO_2 -Strom abgekühlte graue M . wurde in W . zers. und sublimiert; der unsublimierbare Rückstand bestand aus Schwefeleisen und unzers. Ferrosilicium; manchmal traten auch geringe Mengen des Disulfids auf. Das Monosulfid, SiS , wurde in 2 Formen gewonnen, in einer kompakten, schwarzen u. einer pulverförmigen, gelben Form. Die schwarze Form, SiS , D. 1.853, ist eine wahre Verb., kein Gemisch von amorphem Si u. Disulfid; sie sublimiert bei 20 — 30 mm Druck bei 940 — 980° ; liefert mit 30% ig. KOH nach der Gleichung $\text{SiS} + 2\text{KOH} = \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2$ die entsprechende Menge H . Die bei der Sublimation der schwarzen stets entstehende gelbe Form SiS zeigt u. Mk. keine Krystalle, ist weit unbeständiger als die schwarze Form, absorbiert an der Luft rasch H_2O , entwickelt H_2S und nimmt eine weiße Färbung an. Löst sich in Alkalien unter H -Entw. Bei der Hydrolyse lieferten die beiden Formen von SiS bisher keine eindeutigen Resultate. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 19. II. 294—300. 18/9. Mailand. Elektrochemisches Lab. des R. Ist. tecnico superiore.) ROTH-Cöthen.

A. Kolb, Über Calciumsilicide. Entgegnung an Herrn O. Höning Schmid. (Vgl. HÖNIGSCHMID, Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 414; C. 1910. I. 2066.) Vf. setzt auseinander, daß er vorläufig keine Veranlassung habe, seine Ansichten über die Zus. der von ihm dargestellten Silicide zu ändern. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 297—300. 5/11. [15/9.] Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.) GROSCHUFF.

E. Wedekind, Über kolloides Zirkoniumsilicid. III. Mitteilung über die Darstellung von Hydrosolen durch Anätzung. (II. vgl. WEDEKIND, BAUMHAUER, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 191; C. 1910. I. 14.) Die Anätzungsmethode nach KUZEL hat der Vf. auf einfache Verb. der seltenen Metalle mit Si und B angewandt. Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3932; C. 1903. I. 10) durch

Einw. von freiem Si auf Zirkonoxyd bei den Temp. des elektrischen Lichtbogens dargestellte Zirkonsilicid erwies sich im wesentlichen nach der Formel $ZrOSi$ zusammengesetzt, war also ein *Zirkonoxydsilicid*. Am besten gewinnt man *Zirkonsilicid*, $ZrSi_2$, durch Einw. von überschüssigem Si auf Zirkonkaliumfluorid, K_2ZrF_6 , im elektrischen Ofen. Nach der Reinigung durch Erwärmen mit verd. KOH und durch längere Behandlung mit verd. HCl bildet es schöne Krystalle von D. 4,87. Man kann es auch — etwas Si-haltig — durch Erhitzen der berechneten Mengen der Komponenten in völlig evakuierten Porzellanröhren auf etwa 1000° herstellen. — Zur Gewinnung des Hydrosols behandelt man das sehr feingemahlene Pulver unter andauerndem starken Turbinieren abwechselnd je einen Tag lang mit verd. SS. u. Alkalien bei $50-60^\circ$ u. ersetzt stets die abgeessene Fl. durch reines W. Die schließlich durch das Filter gehende kolloidale Lsg. ist schwarzbraun, im durchfallenden Licht braun, im auffallenden grau opaleszierend. Die von SIEDENTOPF vorgenommene ultramkr. Unters. einer $0,0076\%$ ig. Lsg. ergab stark leuchtende gelbliche, bezw. weiße Teilchen, deren Anzahl 3—5 in $2590 \mu^3$ betrug. Die Teilchen sind negativ geladen im Gegensatz zu den Hydrosolen des Zr und Th. Man kann Zr- u. $ZrSi_2$ -Hydrosole durch Mischen gegenseitig ausflocken. Sonst ist das Hydrosol sehr beständig, relativ beständig auch gegen alkal. Agenzien. Geprüft wurde die koagulierende Wrkg. von KOH, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NH_4Cl , HCl, HBr, HJ, Na_2HPO_4 , $CaCl_2$, $MgSO_4$, $FeCl_3$ u. H_2PtCl_6 . Auch durch Gefrieren der Lsg. in einer Kältemischung kann Koagulation bewirkt werden.

Man kann also auch einen gut krystallisierten Stoff durch völlige Zertrümmerung der Krystallindividuen und durch fortwährende Vergrößerung der Oberfläche — rein mechanische Mittel — in den amorphen und kolloiden Zustand überführen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 249—51. November. [September.] Gedenkboek aan J. M. VAN BEMMELEN 1910. 206—9. Sep. v. Vf. Anorgan. Abt. Chem. Univ.-Lab. Straßburg i/E.)

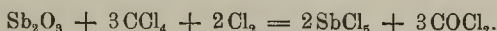
BLOCH.

Arthur Michael und Arthur Murphy jr., *Über die Einwirkung von Chlor in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff und von Tetrachlorkohlenstoff auf Metalloxyde*. Zu den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss., die schon vor ca. 10 Jahren in der Absicht ausgeführt wurden, die Beziehungen zwischen der Stellung der Metalle im periodischen System und dem Verhalten ihrer ungesättigten Oxyde gegen Chlor zu ermitteln, wurde eine Lsg. von trockenem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Wenn CCl_4 rein und trocken ist, ist eine solche Lsg. unbegrenzt haltbar. Das Halogen ist ziemlich konz. und reaktionsfähiger, als im gasförmigen Zustand. Die Konzentration der Lsg. kann ohne Schwierigkeit bestimmt werden. Bei den Verss. wurde soviel Lsg. angewendet, daß sich das Halogen in beträchtlichem Überschuß befand.

Mit *Ferrooxyd*, *Manganooxyd*, *Nickelo-* u. *Kobaltooxyd* reagiert die Lsg. entsprechend der Gleichung: $3MeO + Cl_2 = Me_2O_3 + MeCl_3$. Mit FeO verläuft die Rk. auch bei -18° energisch, nicht ganz so energisch ist die Rk. beim MnO, NiO reagiert leicht bei Zimmertemp., doch muß das Gemisch zur Vollendung der Rk. einige Zeit stehen bleiben, während beim CoO das Gemisch zur Vollendung der Rk. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt werden muß. Die relative Leichtigkeit, mit der die Rkk. verlaufen, hängt ab von der Affinität des Metalls zum Chlor, der Affinität des Monoxyds zu O und der Energie, die erforderlich ist, um das Metall vom O zu trennen. Da Fe, im Vergleich zu den anderen Metallen, dieser Gruppe die größte Affinität zum Chlor besitzt, u. da das Monoxyd leichter reduzierbar ist u. eine größere Tendenz besitzt, in die höher oxydierte Form überzugehen, war vorauszusehen, daß es reaktionsfähiger sein würde, als die anderen 3 Oxyde. Dagegen ließen die bisher bekannten Daten keine sicheren Schlüsse über die

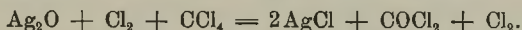
relative Reaktionsfähigkeit der anderen 3 Oxyde zu, obgleich es sehr wahrscheinlich erschien, daß MnO das reaktionsfähigste sein würde.

Stannooxyd reagiert mit der Cl-CCl₄-Lsg. unter Feuererscheinung u. zwar die graue, beim Erhitzen des Carbonats auf Rotglut entstehende Modifikation (VOGEL, Jahresber. d. Chem. 1855. 395) auffallenderweise weit energischer, als die braune durch Erhitzen des Oxalats entstehende Modifikation (LIEBIG, LIEBIGS Ann. 95. 116). In jedem Falle entsteht Stannichlorid und ein hellbraunes, unl. Oxyd, das mit dem von SCHIFF (LIEBIGS Ann. 120. 52) bei der Einw. von SnCl₂ auf Zinnsäure erhaltenen Prod. SnO, 20SnO₂ identisch zu sein scheint. Der Reaktionsverlauf würde dann der Gleichung: $41\text{SnO} + 40\text{Cl}_2 = 20\text{SnCl}_4 + \text{SnO}, 20\text{SnO}_2$, entsprechen. Cuprooxyd ist gegen die Chlorlsg. ziemlich indifferent. Erst beim Erhitzen auf 250° tritt Rk. ein und es entsteht eine dunkelbraune, amorphe Verb. von der Zus. Cu₂OCl₂. Antimontrioxyd reagiert mit der Cl-CCl₄-Lsg. bei 100° im geschlossenen Rohr entsprechend der Gleichung:



Das Lösungsmittel nimmt demnach an der Rk. teil. Wahrscheinlich wird primär, wie bei der Einw. von CCl₄ auf Sb₂O₃ bei 100°, SbCl₅ gebildet.

Silberoxyd reagiert mit der Chlor-Tetrachlorkohlenstofflsg. bei gewöhnlicher Temp. entsprechend der Gleichung:



Diese Rk. ist sehr bemerkenswert. CCl₄ ist sehr beständig und kein Metalloxyd vermag unter solchen Versuchsbedingungen den Ersatz von 2 Atomen Cl durch O zu bewirken. Mit Ag₂O allein muß CCl₄ auf ca. 250° erhitzt werden, bevor COCl₂ gebildet wird. Die katalytische Wrkg. des Chlors beruht wahrscheinlich auf der B. eines „Polymoleküls“ aus Oxyd, CCl₄ und Chlor.

Beim Bleioxyd tritt erst bei 100° eine Rk. entsprechend der Gleichung: $2\text{PbO} + \text{Cl}_2 = \text{PbO}_2 + \text{PbCl}_2$ ein.

Gefälltes Quecksilberoxyd, das mit gasförmigem Chlor bei Zimmertemp. leicht unter B. reichlicher Mengen von Oxychlorid reagierte, erwies sich gegen 10%ig. Chlor-Tetrachlorkohlenstofflsg. ziemlich indifferent. Erst beim Erhitzen auf 100° trat eine Rk. ein, bei der ein Gemisch wachsender Mengen von HgCl₂ und basischer Chloride entstand, das nicht getrennt werden konnte. CCl₄ nimmt nicht an der Rk. teil.

Chromtrioxyd reagiert mit der Cl-CCl₄-Lsg. bei 150° unter B. von CrO₂Cl₂ und COCl₂. Die gleichen Prodd. entstehen, wenn CCl₄ allein bei 170° einwirkt.

Molybdändioxyd gibt mit CCl₄ bei 250° MoCl₄. Molybdäntrioxyd gibt mit Cl-CCl₄-Lsg. bei 200° ein gelbgrünes Oxychlorid, gemischt mit unverändertem Trioxyd, bei 225° ein Gemisch gelber und grüner Verb., das wahrscheinlich aus Molybdändioxydichlorid und Oxytrichlorid besteht. Bei 240° ist der Ersatz des O vollständig und es entsteht MoCl₅. CCl₄ allein bewirkt die Überführung in MoCl₅ beim Erhitzen auf ca. 280°. Auf die angegebene Weise läßt sich MoCl₅ wahrscheinlich am leichtesten rein erhalten.

Beim Erhitzen von Wolframtrioxyd mit Cl-CCl₄-Lsg. wird je nach der Temp. Wolframoxytetrachlorid oder Wolframhexachlorid gebildet und zwar entsteht WOCl₄ bei 240°, WCl₆ bei 280°. Bei Abwesenheit von Cl findet bei 240° keine Rk. statt, bei 280° wird gleichfalls WCl₆ gebildet. Es sind dies wahrscheinlich die besten Methoden zur Darst. von WOCl₄ u. WCl₆.

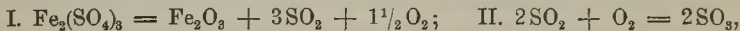
Urandioxyd gibt bei mehrstdg. Erhitzen mit CCl₄ auf 250° Urantetrachlorid. UO₃ oder U₃O₈ geben bei derselben Temp. das Pentachlorid. Auch diese Chloride können auf die angegebene Weise am leichtesten rein erhalten werden.

CCl_4 nimmt bei 0° ca. 25% seines Gewichtes Cl auf, bei gewöhnlicher Temp. ca. 10%. Käuflicher Tetrachlorkohlenstoff kann leicht dadurch gereinigt werden, daß man ihn im Sonnenlicht mehrere Tage lang mit konz. HCl und gepulvertem KClO_3 unter gelegentlichem Schütteln stehen läßt und zuweilen den Zusatz an konz. S. und KClO_3 erneuert. Er wird dann mit NaOH extrahiert, mit W. gewaschen, mit PCl_5 getrocknet und destilliert. Auch Cl muß durch PCl_5 getrocknet werden. Bei den Rkk., bei denen COCl_2 entsteht, ist immer sehr hoher Druck im Rohr vorhanden, doch traten bei Verwendung von Jenaer Glas nur selten Explosionen ein. (Amer. Chem. Journ. 44. 365—84. Okt.)

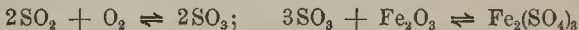
ALEXANDER.

Max Bodenstern und Tatsuji Suzuki, *Die Dissoziationsspannung des Ferrisulfats*. Die von KEPPELER u. D'ANS (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 89; C. 1908. I. 2135) einerseits, von LOTHAR WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 703; C. 1908. I. 1363) andererseits gefundenen Spannungen, bis zu denen wasserfreies Ferrisulfat beim Erhitzen SO_3 abgibt, sind bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Temp. miteinander völlig unvereinbar (vgl. auch WÖHLER, PLÜDDEMANN, WÖHLER, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 673; C. 1908. II. 646). Die Vff. haben versucht, eine Entscheidung zu treffen. Bei der Nachprüfung der beiderseitigen Messungen ergaben sich nach der dynamischen Methode Zahlen, die denen von KEPPELER u. D'ANS sehr nahe liegen, nach der statischen Methode mit dem Quarzglasmanometer (BODENSTEIN, KATAYAMA, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 244; C. 1909. I. 1533) Werte, welche mit denen von WÖHLER verhältnismäßig gut übereinstimmen. Besondere Verss. zeigten, daß die Berechnung der Partialdrucke des Trioxyds aus den Gesamtdrucken berechtigt ist. Es ist der Schluß wohl nicht abzuweisen, daß die Messungen von WÖHLER die richtigen Dissoziationsdrucke des Ferrisulfats ergaben, und daß die niedrigeren Werte von KEPPELER-D'ANS irgendwelchen Störungen zuzuschreiben sind.

Trioxyd u. seine Komponenten stehen nicht im Gleichgewicht. Die Konstanten sind zu groß. Da zu wenig Trioxyd, zuviel SO_2 auftritt, so bleibt kaum eine andere Annahme übrig, als daß diese das primäre Prod. ist, u. daß sich das Trioxyd erst sekundär aus seinen Komponenten bildet:



und erst auf diesem Umwege würden sich die Gleichgewichte:



einstellen. Viel Wahrscheinlichkeit hat diese Reaktionsfolge allerdings nicht. Aber die einfachste Vorstellung, daß Ferrisulfat bis zum Gleichgewichtsdruck Trioxyd abspaltet, u. daß dieses dann in Dioxid u. O bis zu seinem Gleichgewicht zerfällt, gibt nur die Summe der Erscheinungen richtig wieder, nicht den Mechanismus.

Die Erklärung für die Unterschiede zwischen den statisch und dynamisch gemessenen Trioxyddrucken ist also die: Die letzteren entsprechen keinen Endwerten, das Gleichgewicht ist noch nicht eingestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 912—16. 1/11. [1/9].)

BLOCH.

Friedrich Borchers, *Über das Verhalten von Borax zu Zinksalzen in wässriger Lösung*. Das Typische der Rk. zwischen Borax und Zinksalzen in wss. Lsg. ist die weite Skala der mit den Versuchsbedingungen variierenden Umsetzungs- werte und die Verschiedenheit der Zus. der erhaltenen Ndd. von Zinkborat. Bei Fällung k. gesättigter Boraxlsg. mit ZnSO_4 oder ZnCl_2 steigt mit der Konzentration der Stoffe auch der in den Nd. gehende Anteil der Borsäure. Die besten Ausbeuten an Zinkborat erhält man, wenn man die möglichst konz. Zinklsg. zur Borax-

lösung fließen läßt (oder festes Salz einträgt) und Borax in geringem Überschuß hält; aus kaltgesättigter Boraxlsg. lassen sich höchstens 38,6% als Zinkborat fällen. — Ein Überschuß des Fällungsmittels verringert bei reinen Boraxlsgg. die Zinkboratausbeute; letzteres ist z. B. in ZnSO_4 l., so daß ein hoher Zinksulfatgehalt die Fällung unter B. löslicher Komplexsalze ganz verhindern kann. Auch andere Salze wirken lösend, Na_2SO_4 am schwächsten, NaCl beträchtlich, MgCl_2 erst bei höherer Konzentration, verhindert aber in reichlicher Menge die Fällung ganz. — Ähnlich dem ZnSO_4 u. ZnCl_2 verhalten sich MnSO_4 u. MnCl_2 .

Bei Verss., die Rk. durch dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Zusätze quantitativ zu gestalten, wurden die besten Resultate mit fester Borsäure erzielt, durch welche der Gehalt an Polyborationen erheblich erhöht wird. Durch Zusatz von NaOH wird die H-Ionenkonzentration des Zinksulfats zurückgedrängt und dadurch die Boratkonzentration erhöht, doch gelingt es so höchstens, 70% des in Lsg. befindlichen Borax zu fällen. Durch wiederholte Neutralisation des Filtrats vom Zinkborat mit NaOH und Fällung mit Zinklsg. lassen sich bis zu 94% des Borax aus der Lsg. abscheiden. — Bei Ggw. von CO_2 in kaltgesättigter Boraxlsg. wird nur sehr geringe B. von Zinkborat erzielt, da freie Borsäure mit Zinksalzen nicht reagiert. Enthält die Boraxlsg. Na_2CO_3 , so werden die Fällungen mit steigendem Sodagehalt reicher, erreichen aber nicht den mit einem äquivalenten Ätznatronzusatz zu erreichenden Gehalt; durch Zusatz von NaOH zur sodahaltigen Lsg. wird stärkere Boratbildung erzielt. — Zu Boraxlsgg., die andere Salze (NaCl , Na_2SO_4) enthalten, ist ein Überschuß an Zinksalz zur Erreichung der höchstmöglichen Boratfällung nötig; in der Lsg. verbleiben Komplexsalze. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 269–91. 5/11. [18/8.] Oker a. Harz. Lab. d. chem. Fabriken Gebr. BORCHERS.) HÖHN.

Erich Müller und Paul Koppe, *Über die Herstellung von Manganifluoriden und die Titration von Mangan nach Volhard bei Gegenwart von Fluoriden.* Die Fluoride des dreiwertigen Mn bilden sich sehr einfach, wenn Lsgg. von Permanganat mit solchen von Manganosalzen bei Ggw. von HF gemischt werden, wobei sich die Rk. hauptsächlich nach der Gleichung: $\text{MnO}_4' + 4\text{Mn}'' + 8\text{H}^+ = 5\text{Mn}''' + 4\text{H}_2\text{O}$ vollzieht. Der Unterschied in dem Verhalten von MnO_4' zu Mn'' in flußsaurer und schwefelsaurer Lsg., in der keine Einw. stattfindet, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das Reduktionspotential des Vorganges: $\text{Mn}'' + \oplus \rightleftharpoons \text{Mn}'''$ durch Flußsäure wesentlich vergrößert wird, weil durch diese Mn''' in einem Komplex weggefangen wird. — Man erhält das rosenrote *Kaliummanganifluorid*, $2\text{KF} \cdot \text{MnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, beim Mischen von 8,9 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 30 cem W., 8 cem 40%ig. Flußsäure, 1,58 g KMnO_4 in 25 cem W. und 5,8 g KF in 20 cem W. in dieser Reihenfolge. — Ebenso wie Permanganat wirkt auch MnO_2 auf Manganosalzlgg. bei Ggw. von Flußsäure unter B. von Manganifluorid ein. Bei der Elektrolyse einer Manganosulfatlsg. in Ggw. von Flußsäure erhielten Vf. nur Manganisalz. Der bei der Elektrolyse aus neutralen Manganosulfatlsgg. an der Anode fallende Nd. löst sich in Flußsäure; aus der Lsg. fällt durch Fluorkalium das blaßrote Salz. Die elektrolitische Erzeugung der Manganoxyde und ihre Lsg. in HF ist eine sehr zweckmäßige Methode, um das Manganifluorid frei von K zu erhalten.

Der Vorteil einer Titration von Mn mit Permanganat bei Ggw. von HF vor der VOLHARDSchen würde darin liegen, daß der hierbei entstehende Nd. in Wegfall käme. Indessen zeigten Verss., daß infolge der rötlichen Färbung des entstehenden Manganisalzes das Ende der Titration nicht mit genügender Genauigkeit erkannt werden kann. Infolgedessen kann auch nicht streng entschieden werden, ob die durch obige Gleichung gegebene Rk. vollständig verläuft; daß sie sich jedenfalls sehr weitgehend vollzieht, zeigten entsprechende Verss. — Ein Zusatz von HF bei

der Titration von Ferrosalzlsgg. mit $KMnO_4$, wobei das entstehende komplexe Ferrisalz vollständig farblos ist, gibt trotz der B. von Mn^{+++} richtige Resultate, weil Fe^{++} das Mn^{+++} auch bei Ggw. von HF sehr schnell zu Mn^{++} reduziert. Dagegen tritt bei größeren Mengen von HF, und wenn die zu titrierende Eisensalzlsg. viel Mangansalz enthält, die Erscheinung auf, daß nach Oxydation des Ferroeisens die Farbe des überschüssigen $KMnO_4$ immer wieder abblaßt infolge Einsetzens der Rk. nach obiger Gleichung, die es mit sich bringt, daß bei der Titration in der Wärme keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden können. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 160—64. 9/9. [23/7.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie.)

BUSCH.

Sidney Russ und Walter Makower, *Die Ablenkung des Radium B beim Rückstoß von Radium A durch ein elektrostatisches Feld*. Die Verss. der Vff. über eine eventuelle Ladung des Radium C, das durch Rückstoß von Radium B abgeschleudert wird, hatten zu keinem eindeutigen Resultat geführt (Philos. Magazine [6] 19. 100; C. 1910. I. 603.) Die Vff. nehmen die Verss. mit Ra B, das aus Ra A entsteht, auf, in der Hoffnung, bei dieser von der Aussendung von α -Strahlen begleiteten Erscheinung zu besseren Resultaten zu gelangen. Ein durch Ra-Emanation in der bekannten Weise aktivierter Draht wird im extremen Vakuum geladenen und ungeladenen Metallplatten gegenübergestellt und die Aktivierung dieser Platten, die nur durch Abschleudern von Ra B-Partikeln erzeugt werden kann, im Elektroskop untersucht. Die Verss. ergaben einwandfrei, daß die abgeschleuderten Radium B-Atome positiv geladen sind. Folglich muß das Ra A bei der Umwandlung in Ra B neben den positiv geladenen α -Strahlen auch negative β -Strahlen aussenden, die aber offenbar zu leicht absorbiert werden, als daß sie auf die gewöhnliche Weise erkannt werden können. Die Geschwindigkeit der Rückstoßatome wird zu $3,27 \cdot 10^7$ cm/sec berechnet. Aus diesem Werte kann die Stärke der elektrostatischen Ablenkung berechnet werden; die Versuchsergebnisse zeigen hiermit befriedigende Übereinstimmung. (Philos. Magazine [6] 20. 875—82. Nov.)

SACKUR.

W. Makower und E. J. Evans, *Die Ablenkung von Radium B beim Rückstoß von Radium A durch ein magnetisches Feld*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch durch ein starkes magnetisches Feld (von 10000 Gauß) werden die durch Rückstoß abgeschleuderten Radium B-Atome abgelenkt. Aus den Beobachtungen ergab sich ein Wert von $\frac{mv}{e} = 6,52 \cdot 10^6$. Dieser Wert ist doppelt so groß wie derjenige, den RUTHERFORD für ein α -Teilchen gefunden hatte (Philos. Magazine [6] 12. 134; C. 1906. II. 947). Daraus folgt, daß ein Ra B-Atom eine Ladung trägt, da ja die α -Teilchen 2 Ladungen tragen, und die Bewegungsgröße mv des durch Rückstoß entstehenden Atoms gerade so groß sein muß wie die des α -Teilchens. Durch Verbindung mit der elektrostatischen Ablenkung folgt $v = 3,23 \cdot 10^7$ cm/sec und das Atomgewicht des Ra B-Atoms gleich 194. Nach der Zerfallstheorie berechnet sich der letztere Wert genügend übereinstimmend zu 214. (Philos. Magazine [6] 20. 882—86. Nov. Lab. von RUTHERFORD.)

SACKUR.

J. A. Gray und W. Wilson, *Die Heterogenität der β -Strahlen einer dicken Schicht von Radium E*. Das Absorptionsgesetz der β -Strahlen ist mehrfach untersucht worden. v. BAEYER u. HAHN sprechen die β -Strahlen verschiedener radioaktiver Stoffe als homogen an (S. 283), während GRAY sie als heterogen bezeichnet, obwohl sie von Al nach einem Exponentialgesetz absorbiert werden (S. 1119). Zur Aufklärung werden folgende Verss. ausgeführt: Die β -Strahlen von Ra E werden durch ein variables Magnetfeld in einem Kreisbogen abgelenkt und fallen, falls der Krümmungsradius dieses Kreises einen bestimmten Wert hat, durch 2 Öffnungen

hindurch in ein Elektroskop. Alle Strahlen mit einem anderen Krümmungsradius werden am Eintritt in das Elektroskop durch Metallschirme verhindert. Wären die Strahlen homogen, so dürfte die Ionisation im Elektroskop nur bei einer einzigen Feldstärke des ablenkenden Magnetfeldes auftreten. Tatsächlich beobachtet man, wenn man die Feldstärken als Abszisse, die Ionisation als Ordinate aufträgt, eine Kurve mit deutlichem Maximum. Es tritt also auch, wenn die maximale Strahlung nicht in das Elektroskop eintritt, merkliche Ionisation auf, woraus hervorgeht, daß die β -Strahlung nicht homogen ist. Trotzdem verläuft die Absorption in *Aluminium* nach einem Exponentialgesetz. Diese letztere Tatsache ist also kein Kriterium für die Homogenität einer Strahlenart. (Philos. Magazine [6] 20. 870—75. Nov. [19/8.] Physical. Lab. University. Manchester.) SACKUR.

Alois F. Kovarik, *Absorption und Reflexion der β -Teilchen durch Materie.* Über die Gesetze, nach denen die Absorption der β -Strahlung erfolgt, herrscht in der Literatur noch keine Übereinstimmung. Der Vf. hat deshalb neue Verss. mit einer Reihe verschiedener β -Strahler ausgeführt u. kommt zu folgenden Schlüssen: Die Streuung der β -Strahlung kann eine Vergrößerung der anfänglichen Absorption hervorrufen. Das Material, auf welchem der aktive Körper liegt, beeinflußt durch Reflexion die Absorptionsmessungen. Für nicht zu durchdringende Strahlung wächst die Reflexion mit wachsender Geschwindigkeit, bei sehr durchdringenden Strahlen nimmt sie dagegen wieder ab. Je größer das Atomgewicht des reflektierenden Stoffes ist, um so größer ist der Betrag der reflektierten Strahlung. (Philos. Magazine [6] 20. 849—66. Nov. [4/7.] Physical Lab. Victoria Univ. of Manchester.) SACKUR.

Alois F. Kovarik und **W. Wilson**, *Über die Reflexion von homogenen β -Teilchen verschiedener Geschwindigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Die vorstehend beschriebenen Verss. waren mit heterogenen β -Strahlen radioaktiver Stoffe ausgeführt. Die Strahlen wurden nunmehr dadurch homogen gemacht, daß sie durch ein Magnetfeld in Strahlen verschiedener Geschwindigkeit getrennt und nur Strahlen gleicher Geschwindigkeit zu den Reflexionsversuchen benutzt wurden. Die Ergebnisse waren die gleichen wie vorher. Die Reflexion am Blei, Kupfer und Kohle durchläuft mit wachsender Geschwindigkeit der β -Strahlen ein Maximum. (Philos. Magazine [6] 20. 866—70. Nov. [25/7.] Physical. Lab. Victoria Univ. of Manchester.) SACKUR.

W. Herz, *Gleichgewichte bei Bleihydroxydfällungen.* (Vgl. S. 1281.) Die Umsetzung $\text{PbO} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{KOH}$ läßt sich durch Schütteln von Bleioxyd mit Alkalihaloidsalzen und Titration der freiwerdenden Lauge nicht studieren, weil beim Schütteln der ganze Flascheninhalt breiartig fest wird. Es wurden zu Bleisalzlsgg. wechselnde Menge Lauge gefügt, 1 Stde. bei 25° geschüttelt und der Laugenüberschuß zurücktitriert. Der Berechnung wurde die Fällungsgleichung $\text{PbCl}_2 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2 + 2\text{KCl}$ zugrunde gelegt; B. wasserärmerer Hydrate, basischer Salze, komplexer Verb. und hydrolytische Spaltung der Bleisalze beeinflussen die Gleichgewichtsuntersuchungen nicht wesentlich. — Die Konstante: $\frac{[\text{PbCl}_2][\text{KOH}]^2}{[\text{KCl}]^2}$ wurde zu 0,00076 und 0,00071 gefunden. Für $\frac{[\text{Pb-Salz}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4\text{-Salz}]^2}$ ergab sich 0,0081 und 0,0087, bei Fällung mit Methylamin 0,0066. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 421—24. 5/11. [5/10.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

P. Lenard, *Bemerkung über die Quecksilberfallelektrizität und über sehr große Ionen.* Die Beobachtungen von LONSDALE (S. 1194) sind zum größten Teil bereits von BECKER (Ann. der Physik [4] 29. 909; 31. 98; C. 1909. II. 355; 1910. I. 715)

und von KÄHLER (Ann. der Physik [4] 12) veröffentlicht worden. (Philos. Magazine [6] 20. 903—4. Nov. [26/9.] Physik. Lab. Univ. Heidelberg.) SACKUR.

Antonio Reyes Calvo, *Über die Leitfähigkeit einiger Cadmiumamalgame*. Der Vf. bestätigt und ergänzt die Verss. von WILLOWS (Philos. Magazine [5] 48. 483). Bei Amalgamen mit mehr als 1% Cd steigt die Leitfähigkeit mit wachsender Temp. erst rasch, dann langsam, durchläuft dann einen Wendepunkt u. verläuft schließlich geradlinig. Mit steigender Konzentration verschiebt sich der Wendepunkt nach höheren Temp. Mißt man bei fallender Temp., so beobachtet man eine Art Hysteresis, da sich offenbar der Gleichgewichtswert langsam einstellt. Für sehr verdünnte Amalgame lassen sich die Leitfähigkeiten bei Temp. zwischen 0 u. 20° durch quadratische Gleichungen darstellen. (Ion 2. 408—9. Okt.) SACKUR.

Antonio Reyes Calvo, *Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einiger Silberamalgame von der Temperatur*. Der Vf. mißt den elektrischen Widerstand sehr verdünnter Silberamalgame (bis 0,06% Ag) und stellt ihn zwischen 0 und 20° für jede Konzentration als lineare Funktion der Temp. dar. Bei konstanter Temp. sinkt der Widerstand mit wachsender Konzentration in einer zur Konzentrationsachse konkaven Kurve. (Ion 2. 409—10. Okt.) SACKUR.

K. Bornemann und H. Schirmeister, *Notiz über einige Beobachtungen beim Lösen und Füllen von Titansäure*. (Mitteilungen über Titan I.) Stark (längere Zeit bei ca. 1000°) *geglühtes Titansäureanhydrid* u. *Rutil* lösen sich praktisch nicht in konz. H_2SO_4 , resp. HF, weniger stark *geglühte* (durch Erhitzen der Ortho- oder Metatitansäure auf 700° hergestellte) dagegen leicht. Durch Kaliumbisulfat, -bifluorid, Alkalicarbonate wird TiO_2 stets aufgeschlossen (die Carbonat-, resp. Bisulfatschmelze löst man zweckmäßig nicht in W_2 , sondern in $H_2SO_4 + 2H_2O$). — Aus stark schwefelsaurer Lsg. läßt sich *Orthotitansäure* durch Alkalien und NH_3 auch in der Siedehitze fällen und mit h. W. auswaschen, ohne in SS. swl. zu werden. — Eine klare Lsg. von *Titansäure* in konz. H_2SO_4 wird beim Kochen gelb und scheidet schließlich einen in konz. H_2SO_4 unl. Nd. ab. Lsgg. in ziemlich verd. H_2SO_4 scheiden ebenfalls Ndd. ab, Lsgg. in H_2SO_4 von mittlerem Wassergehalt dagegen auch bei längerem Kochen nicht. Modifikationsunterschiede (Ortho- und Metatitansäure) konnten dabei im allgemeinen nicht beobachtet werden. (Metallurgie 7. 646—49. 22/10. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektromet. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Lothar Wöhler, *Rotes Platin als Analogon des Cassiusschen Goldpurpurs*. Nach Verss. gemeinsam mit A. Spengel. Bei den Verss. über die Oxydation des metallischen Platins, sowie über die Platinoxide wurde als zuverlässigste *Rk. auf Platin* die Rotfärbung der Lsgg. mit salzsaurem $SnCl_2$ gefunden. Es sind damit 10^{-7} g Pt im ccm Fl. noch eben durch Gelbfärbung erkennbar. Die Vff. gingen dieser Färbung nach, und sie kommen zum Schluß, daß diese Rotfärbung nicht durch die B. von Platinchlorür bedingt ist, wie vielfach angenommen wird. Sie wurde vielmehr erkannt als kolloides Platinmetall, welches durch Schutzkolloide, wie Zinnchlorid u. seine kolloiden Hydrolysenprodd., in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung sich für eine Zeit festhalten läßt, ohne dieselben aber sofort in das braune Kolloid übergeht. — Das *rote kolloide Platin* wurde auch durch ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Phosphor in Ätherlsg. bei Ggw. eines anderen Schutzkolloids, nämlich Gelatine, erhalten u. die Identität durch das Absorptionsspektrum festgestellt. Das braune Kolloid ist die weniger fein verteilte, das rote die feiner verteilte Form. — Die schokoladenbraune Fällung, welche sich durch

Hydrolyse des entstehenden Zinnchlorids in der roten Lsg. bildet, erwies sich entgegen bisheriger Annahme (vgl. SCHNEIDER, POGG. Ann. **136**. 105 [1869]) nicht als eine Verb. von Zinnesquioxid u. Platinsuboxyd ($Pt_2O + 3Sn_2O_3$ oder $Pt_2Sn_6O_{10}$), sondern als das Analogon des CASSIUSschen Goldpurpurs, als ein Gemenge von Zinnsäure und Platinmetall in wechselndem Verhältnis je nach den Versuchsbedingungen. Der Platin,,purpur“ hat die analogen chemischen Eigenschaften des Goldpurpurs. Als neue Eigenschaft wurde die Löslichkeit in Essigester u. Ä. erkannt. (Auch beim gel. *Cassiuschen Purpur* geht die Rotfärbung in Ä. über.) Beim Eingießen der roten Essigesterlsg. in W. entsteht ein schokoladebrauner Nd. von chlorhaltigem, amorphem Oxyd. Je dunkler der Nd. ist, um so weniger leicht l. ist er in HCl, und die mehr ins Braune gehende Färbung der Lsg. wird dann um so unvollkommener von Essigester oder Ä. aufgenommen. Die Rotfärbung diffundiert bei der Dialyse im Pergamentschlauch nicht hindurch.

Auch Kaliumplatinbromid u. -bromür geben mit Zinnbromür die gleiche Färbung, die aber nach Belieben durch Erhitzen entfärbt, beim Abkühlen wieder erzeugt werden kann, und sich ebenfalls in Essigester und Ä. tiefrot löst, durch größere Mengen Lösungsmittel aber entfärbt wird. Das rührt davon her, daß das entstehende Zinnbromid im Gegensatz zum Zinnchlorid sein Br zum Teil an Pt abzugeben vermag, wodurch das entstehende Zinnbromür in Ä. unl. und der Einw. auf das gel. Platin entzogen wird.

Die DITTESche Rk. der Rotfärbung von *Silbernitrat* durch *Stannonitrat* (Ann. Chim. et Phys. [5] **27**. 171) wurde entgegen seiner Annahme nicht als eine Verb. des Silberoxyds, bezw. -suboxyds der Zinnsäure, sondern als analoge B. eines *Silber,,purpurs“* erkannt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **7**. 243—49. Nov. [7/9.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

E. Quereigh, *Über das Zustandsdiagramm der Silber-Natrium-Legierungen.* (Mitgeteilt von **G. Bruni**.) (Vgl. S. 1448.) Na u. Ag wurden unter N_2 zusammengeschmolzen. *Silber* (F. 961,5°) u. *Natrium* (F. 97,5°) sind im fl. Zustand in jedem Verhältnis mischbar. Beim Erstarren bilden sich keine Verb., sondern Mischkristalle von 0 bis ca. 13 At.-% Na und ein Eutektikum, welches dicht bei dem F. des Na liegt. Die Schmelzkurve zeigt einen S-förmigen, bei mittleren Konzentrationen fast horizontalen Verlauf, welcher vermuten läßt, daß in der Schmelze eine Neigung zur B. einer Verb. vorhanden ist. (Ztschr. f. anorg. Chem. **68**. 301—6. 5/11. [14/8.] Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

K. Bornemann, *Die bindären Metallegierungen.* (Forts. von Metallurgie **7**. 103; C. 1910. I. 1958.) In zusammenfassender Darst. werden weiter behandelt: 10. Legierungen des *Aluminiums*, 11. *Indiums*, 12. *Thalliums*. (Metallurgie **7**. 572—79. 22/9. 603—7. 8/10. [1/8.] Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

N. Kurnakow, **N. Puschin** und **N. Senkowski**, *Die elektrische Leitfähigkeit und Härte der Silber-Kupferlegierungen.* Nach den früheren Unterss. der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1078; **39**. 211; C. 1907. I. 1727; II. 677) sollte den Metallegierungen mit einer Lücke in der Konzentration der festen Lsgg. ein dreiteiliges Diagramm von der Form der Kurve *FGHJ* (s. Fig. 42) zukommen. Zur weiteren Prüfung der Richtigkeit dieses Befundes hatten Vff. die technisch wichtigen *Kupfer-Silber-Legierungen* einer eingehenden Unters. unterworfen, indem sie deren Leitfähigkeit und Härte bestimmten. Nach OSMOND (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1904; C. **97**. II. 101) und auch nach FRIEDRICH u. LEROUX (Metal-

lurgie 4. 293; C. 1908. I. 1607) sollen diese Legierungen feste Lsgg. von begrenzter Löslichkeit bilden, was von Vff. vollauf bestätigt wurde.

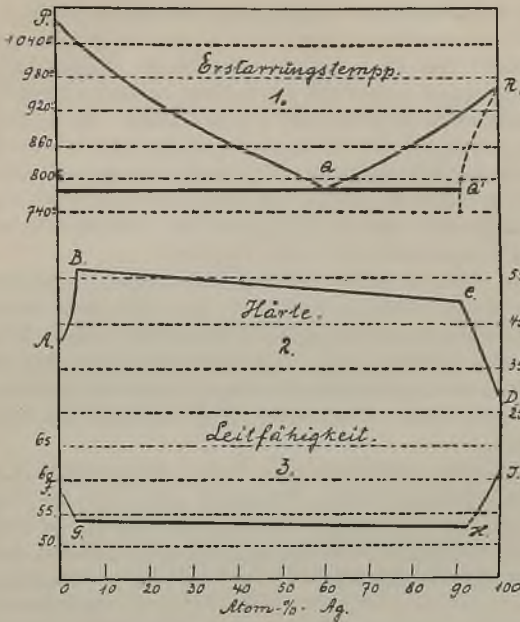


Fig. 42.

Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Silber-Legierungen hatten Vff. bei 25° und 100° mittels der Doppelbrücke bestimmt. Die von ihnen erhaltenen Zahlenwerte für die Leitfähigkeit ($K \cdot 10^{-4}$) ungeglühter u. geglühter (bei 550°) Drähte sind in der unten folgenden Tabelle auszugsweise zusammengestellt worden.

Die Härtebestimmungen hatten Vff. nach dem BRINELLSchen Verf. ausgeführt, wobei zur Druck-erzeugung die Presse des Fürsten A. GAGARIN gedient hat. Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte der betreffenden Legierungen mit deren Zus. sind in Fig. 42 veranschaulicht worden, die auch das Er-

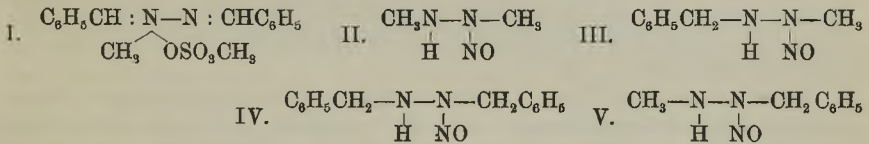
starrungsdiagramm PQR dieser Legierungen wiedergibt. Die Härtekurve erscheint in ihrem ganzen Aussehen als reziprok der Leitfähigkeitskurve, u. eine Gegenüberstellung beider Kurven weist auf eine vollkommene Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Resultate. Die aufsteigenden Zweige AB und CD des Härte-diagramms entsprechen vollkommen den absteigenden Zweigen FG und JH des Leitfähigkeitsdiagramms, und beide Paare von Zweigen grenzen das Existenzgebiet der festen Lsgg. $CuAg^{0-0,042}$ u. $AgCu^{0-0,105}$ ab. Von diesen festen Lsgg. ließ sich die Existenz der ersten auf thermischem Wege nicht feststellen, dagegen aber auf mikroskopischem. Die Schiffe der Legierungen mit 0—4 Atom-% Ag zeigen nämlich das Bild homogener Kupferkrystalliten ohne jegliche Zwischen-ausscheidungen. — Die geradlinigen Strecken BC und GH beider Diagramme entsprechen den mechanischen Gemengen der festen Grenzlgg. $CuAg^{0,042}$ u. $AgCu^{0,105}$.

Atom-% Ag	0	0,5	1,0	2,0	5,0	15,0	30,0	45,0
$K_{25} \cdot 10^{-4}$	57,00	53,85	52,58	49,27	44,04	—	43,79	46,25
$K_{25} \cdot 10^{-4}$ (geglüht)	58,63	—	—	53,34	54,60	52,78	52,39	52,28
$K_{100} \cdot 10^{-4}$	44,71	42,52	41,93	—	35,99	—	36,34	37,83
$K_{100} \cdot 10^{-4}$ (geglüht)	45,34	—	—	42,21	43,05	41,72	41,68	41,40
Atom-% Ag	60,0	75,0	90,0	93	96	98	100	
$K_{25} \cdot 10^{-4}$	46,95	45,85	47,39	48,71	52,37	—	59,38	
$K_{25} \cdot 10^{-4}$ (geglüht)	54,25	54,20	22,26	—	54,90	58,82	61,74	
$K_{100} \cdot 10^{-4}$	38,35	37,91	39,01	39,79	42,21	—	46,72	
$K_{100} \cdot 10^{-4}$ (geglüht)	43,10	43,32	41,47	—	43,53	46,24	48,11	

Die silberreichen Münzen verschiedener Länder weisen einen Gehalt von 91,47 bis 93,16 Atom-% Ag auf, ihre Zus. nähert sich also dem Punkte C des Härte-diagramms, welcher der größten Härtezunahme des Silbers durch Kupferzusatz entspricht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 733—51. 24/8.; Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 123—40. 9/9. Petersburg. Polytechn. Institut.) V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Johannes Thiele, Über Nitrosohydrazine, Isoazotate und Azoverbindungen der Fettreihe. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2806; STOLLÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2811; C. 1908. II. 1259. 1260.) In analoger Weise wie Benzylisoazotat wurde Methylisoazotat, $\text{CH}_3\text{N}:\text{N}-\text{ONa}$, hergestellt, nämlich durch Überführung von Methylhydrazin in Nitrosomethylhydrazin, $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$, und Behandlung dieser Verb. mit Äthylnitrit und Na-Äthylat. Das Methylhydrazin wird am besten durch Methylierung von Hydrazin, bezw. Benzalazin erhalten. Benzalazin addiert 1 Mol. Dimethylsulfat, die entstehende Ammoniumverb. I. zerfällt mit W. wesentlich unter B. von Benzaldehyd u. Methylhydrazin; daneben wird etwas Hydrazin regeneriert.



Benzyl- u. Methylisoazotat sind echte Isodiazoverbind., sie gleichen in ihrem Verhalten den aromatischen Isodiazotaten, nur liefern sie unter der Einw. von SS. keine Diazoverbb., sondern die Umwandlungsprodd. der aliphatischen Diazokörper, also auch keine N-haltigen Kupplungsprodd., z. B. entstehen durch Einw. von β -Naphthol β -Naphthylmethyl-, bezw. -benzyläther. — Zum Nachweis der aliphatischen Isoazotate sind die sehr charakteristischen violetten Kupfersalze geeignet. — Durch alkal. Oxydation entstehen Methyl-, bezw. Benzylnitroamin, durch Reduktion Methyl- und Benzylhydrazin. Beide Nitroamine geben ihrerseits bei der Reduktion in alkal. Lsg. wieder Isoazotate wie in der aromatischen Reihe. — Die von THIELE und MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 961; C. 96. I. 1061) angegebene Reduzierbarkeit des Methylnitroamins in alkal. Lsg. zu Diazomethan ist zu berichtigen. Die dort zum Beweis angeführten Rkk. kommen eben auch dem damals nicht bekannten Isoazotat zu.

Im Nitrosomethyl-, bezw. -benzylhydrazin ist ein H des Amids leicht durch Benzoyl oder den Benzolsulfoest zu ersetzen. Die entstehenden Körper zeigen die violette Eisenchloridrk. ihrer Muttersubstanzen nicht mehr und sind wie die aromatischen Analoga ausgeprägte SS. Während aus Methylhydrazin bei weiterer Alkylierung as. Dimethylhydrazin, bezw. Trimethylazoniums-salz entstehen, wird im Nitrosomethyl- und -benzylhydrazin bei der alkal. Einw. von Dimethylsulfat oder Benzylchlorid ein H-Atom der NH_2 -Gruppe leicht durch Methyl oder Benzyl ersetzt. Man erhält so Nitrosohydrazomethan (II.), Benzylnitrosomethylhydrazin (III.), Nitrosodibenzylhydrazin (IV.) und Methylnitrosobenzylhydrazin (V.). Durch HCl werden diese Nitrosamine leicht in die zugehörigen Hydrazoverbb.: Hydrazomethan, symm. Dibenzylhydrazin und symm. Benzylmethylhydrazin aufgespalten. Alle vier Dialkylnitrosamine geben eine intensiv blaue Eisenchloridrk., während die monoalkylierten Nitrosohydrazine sich mit FeCl_3 violett färben. Da bei ersteren eine Hydroxylform $-\text{N}:\text{NOH}$ unmöglich erscheint, so dürfte auch bei den Nitrosaminen

der primären Hydrazine eine solche Hydroxylform, welche nur von der Formel $R \cdot NH \cdot NH \cdot NO$ herzuleiten wäre, nicht anzunehmen sein. Daraus folgt, daß den *Nitrosohydrazinen* nicht etwa die Formel $RN-NH$ zukommt, denn sonst müßten

$$\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ | \\ \text{N} \end{array}$$

III. und V. identisch sein.

Erhitzt man Nitrosobenzylhydrazin mit Oxalester, so spaltet sich fast quantitativ N_2O ab, das Benzylamin geht in Benzyloxaminsäureester über. Die Stickoxydulabspaltung ist also der aromatischen u. aliphatischen Reihe gemeinsam. Für diese Spaltung gibt aber die sicher asymm. Formel $R \cdot N(NO) \cdot NH_2$ der Nitrosohydrazine keine Erklärung. Vielleicht entsteht doch zunächst ein dreigliedriger Stickstoffring als Zwischenform, der gewöhnlich nicht existiert, aber wohl auch als Zwischenglied bei der B. von Aziden aus Nitrosohydrazinen angenommen werden müßte. Durch Oxydation, am besten mit ammoniakalischem H_2O_2 , läßt sich *symm. Dibenzylhydrazin* glatt in farbloses *o-Azotoluol*, $C_6H_5CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2C_6H_5$, überführen. Dasselbe ist zwar nicht explosiv wie Azomethan, gleicht ihm aber sonst durchaus. Durch Reduktion wird es leicht wieder in Dibenzylhydrazin verwandelt, durch Alkalien oder Säuren lagert es sich zum *Benzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5CH : N-NHCH_2C_6H_5$, um; beim Erhitzen verliert es N unter B. von Dibenzyl. — In gleicher Weise geht *symm. Benzylphenylhydrazin* in *Benzolazophenylmethan*, $C_6H_5N : N \cdot CH_2C_6H_5$, über; in diesem Fall tritt die Umlagerung zum Benzalphenylhydrazon besonders leicht ein.

Experimenteller Teil. I. *Nitrosomethyl- u. Nitrosobenzylhydrazin. Benzalazin*; zur *Darst.* größerer Mengen l. man Hydrazinsulfat mit W. und etwas weniger als 2 Mol. NH_3 ohne Erwärmen und rührt kräftig Benzaldehyd ein; man krystallisiert aus A.; gibt in Bzl. mit Dimethylsulfat das Additionsprod. (I., gelbe Krystalle), welches durch W. sofort zers. wird in *Methylhydrazinsulfat*, $CH_3N_2H_3 \cdot H_2SO_4$; wird von beigemengtem Hydrazinsulfat durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder 80%ig. A. befreit, welche Hydrazinsulfat auch in der Hitze kaum lösen; weiße Blättchen; F. 142°. Das Methylhydrazin entsteht auch, zusammen mit anderen Methylierungsprodd., aus Hydrazin in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat, ferner aus Dimethylketazin, $(CH_3)_2C : N-N : C(CH_3)_2$, mit Dimethylsulfat (mit Äthylbromid entsteht aus dem Ketazin Äthylhydrazin). Das Sulfat gibt mit NaOH, Nitrit und Essigsäure bei schwach saurer Rk. der Fl. *Nitrosomethylhydrazin*, CH_5ON_3 ; weiße Nadeln (aus h. Ä. + PAe.); F. 45°; sl. in W. und A., wl. in Ä.; ist bei gewöhnlicher Temp. spurweise flüchtig; läßt sich über K_2CO_3 unbegrenzt aufbewahren; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt, durch Mercurisalze weiß, durch $CuSO_4$ und Na-Acetat oder NaOH krystallinisch rothbraun gefärbt; gibt mit Benzaldehyd, Wasser und einer Spur H_2SO_4 *Benzalnitrosomethylhydrazin*, $C_6H_5ON_3 = C_6H_5CH : N \cdot N(NO)CH_3$; hellgelbe Nadelchen (aus A.); F. 77–78°; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. — *Benzoylnitrosomethylhydrazin*, $C_6H_5O_2N_3 = C_6H_5CO \cdot NH \cdot N(NO)CH_3$; schwach gelbliche Nadelchen (aus A. + W.); schm., rasch erhitzt, bei 126–127° (Zers.), langsam unter 120°; ll. in Alkalien; gibt die LIEBERMANNsche Rk. — *Benzolsulfonitrosomethylhydrazin*, $C_7H_5O_3N_3S = C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot N(NO)CH_3$; schwach gelbliche Nadeln (aus Bzl. oder Ä. + PAe.); F. 83°; ll. in Soda. — *Benzyloxaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_3N = C_7H_7NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$; aus Nitrosobenzylhydrazin oder aus Benzylamin beim Erhitzen mit Oxalester; gibt mit alkoh. NH_3 *Benzyloxamid*, $C_9H_{10}O_2N_2 = C_7H_7NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$; weiße Nadelchen (aus Essigester); F. 223°; l. in Aceton. — *Benzoylnitrosobenzylhydrazin*, $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_2C_6H_5$; Darst. und Eigenschaften wie bei der Methylverb.; F. 126–127°. — *Benzolsulfonitrosobenzylhydrazin*, $C_{13}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot N(NO)CH_2C_6H_5$; gelbliche Nadelchen (aus Ä. + PAe.); F. 115–116°; ll. in Soda; gibt die LIEBER-

MANNSche Rk. — *Methylenbisnitrosobenzylhydrazin*, $C_{15}H_{19}O_2N_6 = C_7H_7N(NO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(NO)C_7H_7$; aus Nitrosobenzylhydrazin, W., Formaldehyd und H_2SO_4 ; farblose Tafeln (aus Methylalkohol); F. 103°; gibt mit $FeCl_3$ erst nach Abspaltung von Nitrosobenzylhydrazin durch HCl Violettfärbung; gibt starke LIEBERMANNsche Rk.

II. Isoazotate. *Natriummethylisoazotat*, CH_3ON_2Na ; aus Nitrosomethylhydrazin in Methylalkohol mit Na-Methylat, Ä. und Äthylnitrit in Ä. bei Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 ; weiße, feine Nadelchen; ll. in W. mit alkal. Rk.; ist vor W. und CO_2 geschützt haltbar; verpufft mit konz. H_2SO_4 oder beim Erhitzen unter Feuererscheinung; wird durch Feuchtigkeit und CO_2 unter Explosion entzündet; gibt mit Mercurinitrat weiße Fällung. Cu-Salz; rotviolett, zers. sich, besonders in W. rasch, unter Gasentw. (empfindliche Rk. auf das Isoazotat). Gibt beim Erhitzen von 130—200° unter 12 mm Druck oder beim Durchleiten von trockener CO_2 durch eine äth. Suspension *Diazomethan*; gibt in wss. Lsg. mit Benzoesäure N und deren Ester, mit Blausäure Methylisonitril, mit β -Naphthol β -Naphtholmethyläther. Gibt mit NaOH und Al-Spänen Methylhydrazin, mit NaOH und Ferricyankalium Methylnitroamin. — *Natriumbenzylisoazotat*, $Na \cdot C_7H_7ON_2 = NaO \cdot N : N \cdot C_7H_7$; sehr zersetzlich, im CO_2 -Strom ohne Explosion; mit verd. H_2SO_4 entsteht Benzylalkohol (und Dibenzyläther?); mit alkoh. β -Naphthol entsteht beim Erwärmen β -Naphthylbenzyläther, F. 98°. — Die Reduktion mit NaOH und Al-Spänen ergibt *Benzylhydrazin* (*Nachweis* kleiner Mengen am bequemsten als Nitrosobenzylhydrazin), die Oxydation mit NaOH u. Ferricyankalium *Benzylnitroamin*, $C_7H_7O_2N_2 = C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$; weiße, ll. Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F. 38—39°; zerfließlich in Ä. — $Hg(C_7H_7O_2N_2)_2$; weißer Nd.

III. Hydrazoverbindungen und ihre Nitrosamine. *Nitrosohydrazomethan*, $C_2H_5ON_3$ (II.); aus Nitrosomethylhydrazin, NaOH und Dimethylsulfat bei 35—40°; aus dem Dichlorhydrat des Hydrazomethans mit NaOH, Nitrit und Essigsäure; hellgelbes, mit W. mischbares Öl von eigentümlichem Geruch; D. 1,09; l. außer in PAe.; bei gewöhnlicher Temp. ziemlich flüchtig; zers. sich an der Luft allmählich; verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung; gibt mit $FeCl_3$ rein blaue Rk.; $CuSO_4$ färbt die wss. Lsg. grün, mit NaOH entstehen rotbraune Blättchen; ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte reduziert; gibt mit rauchender HCl *Hydrazomethandichlorhydrat*, $C_2H_5N_2 \cdot 2HCl$; Nadeln; F. 170°; gibt mit HCl und $NaNO_2$ *Dinitrosodibenzylhydrazomethan*, $CH_3N(NO) \cdot N(NO)CH_3$; entsteht auch aus Nitrosohydrazomethan direkt; zers. sich leicht in *Azomethan* u. NO. — *Nitrosodibenzylhydrazin*, $C_{14}H_{15}ON_3$ (IV.); aus Nitrosobenzylhydrazin, NaOH u. Benzylchlorid bei 80°; aus Dibenzylhydrazinchlorhydrat und $NaNO_2$; fast weiße Nadelchen (aus A. + W.); F. 69°; gibt in alkoh. Lsg. blaue Eisenchloridreaktion; gibt mit $CuSO_4$ und Na-Acetat helle, rotbraune Fällung; gibt mit HCl Benzaldehyd, Benzylchlorid und Dibenzylhydrazin; gibt in Eg. mit W. u. $KMnO_4$ *Nitrosobenzalbenzylhydrazon*, gelbe Krystalle (aus A.); F. 89°. — *Dinitrosodibenzylhydrazin*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (IV.); aus salzsaurem Dibenzylhydrazin mit H_2SO_4 und $NaNO_2$; hellgelbe Krystalle (aus Ä. + Lg. + feste CO_2); F. 44°. — *Symm. Dibenzylhydrazin*; Darst. durch elektrolytische Reduktion aus Benzalazin in h. Methylalkohol mit methylalkoh. KOH bei 60° an einer Bleikathode; im Anodenraum Tonzelle, Blei- oder Eisenrohr, auch als Kühler dienend, und methylalkoh. KOH; die alkoh. Lsg. des HCl-Salzes gibt mit $CuSO_4$ und Na-Acetat eine orangefelbe Fällung (Dimethylketazin wird unter den gleichen Bedingungen nicht reduziert). — β -Benzyl- α -nitroso- α -methylhydrazin, $C_8H_{11}ON_3$ (III.); aus Nitrosomethylhydrazin, Benzylchlorid u. NaOH bei 60°; aus symm. Methylbenzylhydrazindichlorhydrat, NaOH, Nitrit und Essigsäure; fast farblose Prismen (aus Ä.); F. 53°; l. in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe; gibt blaue Eisenchloridreaktion, rotbraune Kupferfällung; gibt mit Eg. und $KMnO_4$ Benzalnitrosomethylhydrazin. — β -Methyl- α -nitroso- α -benzylhydrazin, $C_8H_{11}ON_3$ (V.); aus Nitrosobenzyl-

hydrazin, NaOH und Dimethylsulfat; weiße Blättchen (aus Ä. + PAe.); F. 39°; gleicht in den Eigenschaften der vorhergehenden Verb., ist noch leichter l.; gibt bei der Oxydation ebenfalls Benzalnitrosomethylhydrazin, mit SS. leicht das isomere Benzylnitrosomethylhydrazin vom F. 53°; dann gehen beide Isomere in Benzalnitrosomethylhydrazin über. — *Symm. Methylbenzylhydrazin*, $C_8H_{12}N_2 = CH_3NH \cdot NHC_6H_7$; das Dichlorhydrat entsteht aus Methylnitrosobenzylhydrazin oder dem Isomeren vom F. 53° beim Kochen mit rauchender HCl; weiße Nadeln (aus HCl); F. 140° (Zers.); slt. in W.; gibt eine gelbbraune Kupferfällung, mit $FeCl_3$ und etwas Nitrit blaue Färbung.

IV. Azoverbindungen. *ω-Azotoluol*, *symm. Diphenylazomethan*, $C_{14}H_{14}N_2$; aus salzsaurem Dibenzylhydrazin in sehr verd. Lsg. mit $FeCl_3$, besser mit NH_3 und H_2O_2 ; aus Dinitrosodibenzylhydrazin und O-freiem H bei 40°; weiße Blättchen; F. 31,5°; mit Dampf destillierbar; ll. in organischen Lösungsmitteln (vgl. auch den theoretischen Teil); gibt mit Al-Amalgam in Ä. Dibenzylhydrazin. — *Benzolazophenylmethan*, $C_{13}H_{12}N_2$; aus salzsaurem Benzylphenylhydrazin und ammoniakal. H_2O_2 oder mit $FeCl_3$; orangefarbenes Öl; lagert sich bei Zimmertemp. in einigen Tagen, bei 200° rasch, auch bei Zusatz von alkoh. KOH oder verd. HCl zur konz. alkoh. Lsg. in Benzalphenylhydrazon um; gibt mit Al-Amalgam Benzylphenylhydrazin und Spuren von Anilin und Benzylamin. (LIEBIGS Ann. 376. 239—68. 9/11. Chem. Inst. Univ. Straßburg.) BLOCH.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Kenntnis der Alkyl- und Arylverbindungen des Zinns*. (Experimentell bearbeitet von R. Lehnardt, H. Luftensteiner, R. Prade, K. Schnurmann und P. Truskier.) Vf. gibt eine Übersicht über die Methoden zur Darst. von Aryl- und Alkylzinnverb. (Literatur vgl. Original) und beschreibt einige mit Hilfe derselben neu dargestellten Verb. der Zinnreihe. — Aus der Tabelle geht hervor, wie wenig die FF. der Tetraphenyl- u. Tetratolyilverb. des Si, Sn u. Pb voneinander differieren, trotzdem das At.-Gew. der Zentralatome ganz enorm von Si bis Pb ansteigt; in der Phenylreihe nehmen die FF. von Si nach Pb etwas ab, in der Tolyreihe steigen sie ein wenig an; Tetraphenylkohlenstoff schm. erheblich höher als die analogen Si-, Sn- und Pb-Verb. — Die Tribenzylzinnverb. zeigen eine frappante Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verb. der Si-Reihe (vgl. ROBISON u. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 93. 439; C. 1908. I. 1687 etc.). — Bei der Abscheidung der Methylstannonsäure (vgl. PFEIFFER und LEHNARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1054; C. 1903. I. 1119) aus der wss.-alkoh. Lsg. ihres K-Salzes durch Einleiten von CO_2 tritt ein Zwischenprod. auf, indem sich primär zwischen das K-Atom u. den Rest $CH_3 \cdot SnOO \cdot$ ein Mol. CO_2 einlagert, analog der B. von phenylkohlen-saurem K aus Phenolkalium u. CO_2 (vgl. den experimentellen Teil). — Am Schluß seiner Einleitung stellt Vf. die wichtigsten alkylfreien und alkylhaltigen Zinnhalogenide mit F. tabellarisch zusammen. In der Reihe der alkylfreien Zinnhalogenide und der Monomethylzinnhalogenide steigt der F. vom Chlorid zum Jodid stark an; bei den Dialkylzinnhalogeniden aber hat umgekehrt das Chlorid den höchsten und das Jodid den niedrigsten F. Je höher molekular in der Reihe der Dialkylzinnchloride und -bromide das Alkylradikal ist, um so tiefer liegt der F.; die Dialkylzinnjodide zeigen ein unregelmäßiges Verhalten. — Die den Dialkylzinnhalogeniden entsprechenden Oxyde R_2SnO , die Dialkylstannone, müssen hochpolymerisiert sein, doch läßt sich ihr Mol.-Gew. nicht bestimmen, da sie in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. sind.

Experimenteller Teil. (Bei den einzelnen Verb. ist durch einen Index kenntlich gemacht, von wem sie dargestellt u. untersucht worden sind.) a) Monomethylzinnverb. (PR.). *Methylstannoylkaliumcarbonat*, $CH_3 \cdot SnOO \cdot COOK, H_2O$, B. aus 30 g Zinnchlorür in 100 cem H_2O und 40 g KOH in 200 cem H_2O mit 20 g

Jodmethyl, so viel A., daß das Jodmethyl vollständig gel. ist, und Einleiten von CO_2 ; farbloses, krystallinisches Pulver; wird beim Erhitzen zers.; unl. in organ. Lösungsmitteln, ll. in k. W.; l. in wss. Mineralsäuren unter Entw. von CO_2 ; die wss. Lsg. gibt beim Erwärmen *Methylstannonsäure*; die wss.-salzsaure Lsg. mit H_2S einen Nd. von *Methylzinn sulfid*, $(\text{CH}_3\text{Sn})_2\text{S}_3$. — b) Dimethylzinnverb. (L.E.). Die nach CAHOURS (LIEBIGS Ann. 114. 367) durch Erhitzen von Sn mit Jodmethyl u. Umsetzung des gebildeten Dimethylzinnjodids erhaltenen *Dimethylzinnhalogenide* sind nicht ganz rein, sondern enthalten immer etwas Monomethylzinn Salz. Um die reinen Dimethylzinnverb. zu erhalten, kann man entweder direkt das rohe Dimethylzinnjodid umkrystallisieren oder besser dieses mit wss. NH_3 erst in das rohe Oxyd, dann mit HCl bei Wasserbadtemp. in das rohe Chlorid überführen, das sich durch Umkrystallisieren aus Lg. leicht reinigen und über das Oxyd in das reine Bromid und Jodid verwandeln läßt. Die reinen Verb. haben folgende FF.: $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ bei 108° ; $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ bei 78° ; $(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2$ bei 43° . — *Dimethylzinnoxalat*, $(\text{CH}_3)_2\text{SnC}_2\text{O}_4$, B. aus Dimethylzinnjodid in W. mit Kaliumoxalat; unl. in W., ll. in einer wss. Kaliumoxalatlsg., wahrscheinlich unter B. eines komplexen Salzes. Gibt mit HJ Dimethylzinnjodid. — *Dimethylzinn sulfid*, $(\text{CH}_3)_2\text{SnS}$, B. aus Dimethylzinnjodid in wss., mit etwas HCl versetzter Lsg. mit H_2S ; ll. in Schwefelammonium, wird durch SS wieder abgeschieden; unl. in W. u. organ. Lösungsmitteln; riecht beim Erhitzen nach SO_2 , gibt mit HJ das Jodid.

c) Dipropylzinnverb. (PR.). *Dipropylzinnoxyd*, B. aus 23 g KOH in 150 ccm W., 15 g Zinnchlorür in 50 ccm W., mit Propyljodid u. A. bei Wasserbadtemp. — *Dipropylzinnchlorid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnCl}_2$, B. aus dem rohen Dipropylzinnoxyd beim Erwärmen mit wenig konz. HCl ; farblose Nadeln, aus leichtsiedendem Lg., F. 81° ; sll. in Ä., A., Lg., Bzl., wl. in W.; die Krystalle werden an der Luft allmählich matt; gibt beim Erwärmen mit wss. Ammoniak reines Dipropylzinnoxyd (unl. in W. und organ. Lösungsmitteln). — *Dipropylzinnbromid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnBr}_2$, B. ebenso mit konz. HBr ; farblose Nadeln, aus leichtsiedendem Lg., F. 49° ; sll. in Ä., A., Lg. u. Bzl.; wl. in W. — *Dipropylzinnjodid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnJ}_2$, B. ebenso mit HJ ; farbloses Öl, ist noch bei -15° fl. — d) Dibutylverb. (LU.). *Dibutylzinnoxyd*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$, B. analog der Dipropylverb.; weißes, amorphes Pulver, unl. in W. und organ. Lösungsmitteln, l. in wss. Mineralsäuren, zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schm. — *Dibutylzinnchlorid*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, B. analog der Dipropylverb.; farblose Nadeln, aus leichtsiedendem Lg., F. 43° ; ll. in Lg., Aceton, Bzl., absol. A., absol. Ä., zwl. in W.; wird an der Luft bald trüb. — *Dibutylzinnbromid*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnBr}_2$, farblose Nadelchen, aus leichtsiedendem, k. Lg., F. 20° ; ll. in Lg., wl. in W.

e) Diisoamylzinnverb. (TR.). (vgl. GRIMM, LIEBIGS Ann. 92. 383). *Diisoamylzinnoxyd*, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SnO}$, B. analog der Dipropylverb. durch Erhitzen am Rückflußkühler; zur Darst. des reinen Oxyds führt man das Rohprod. durch Erwärmen mit konz. HCl und Verreiben mit Pyridin in ein basisches Chlorid über (farblose Kryställchen, aus w. A., F. 145°), aus dem man in A. mit wss. NH_3 bei Wasserbadtemp. das reine Oxyd erhält; weiß, amorph, unl. in W. und organ. Lösungsmitteln, gibt mit Mineralsäuren die entsprechenden Salze. — *Diisoamylzinnchlorid*, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SnCl}_2$, fast farblose, krystallinische M., die einen schwach bräunlichen Stich besitzt; F. 28° ; gut l. in A., Ä., wl. in W. Das *Bromid* ist bei gewöhnlicher Temp. fl., erstarrt bei -2 bis -4° .

f) Tribenzylzinnverb. (SCHN.). *Tribenzylzinnchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{SnCl}$; der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 321; C. 1904. I. 637) angegebene F. $127-130^\circ$ steigt beim Umkrystallisieren aus Eg. (farblose Nadeln) auf $142-144^\circ$, sintert vorher; bildet aus Pyridin farblose, vierseitige Krystalle. Gibt beim Erwärmen mit einer wss. Sodalsg. das *Tribenzylzinnhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{SnOH}$; farblose Tafeln von rhombischer Umgrenzung, aus Bzl., F. $117-121^\circ$, wird vorher weich; gut l. in

Bzl., Pyridin, CS_2 , h. A., h. Essigester, wl. in w. Lg. u. w. Ä.; unl. in W., auch auf Zusatz von KOH. Gibt mit Acetylchlorid u. Benzoylchlorid das Tribenzylzinnchlorid, mit Acetyl bromid das *Tribenzylzinnbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{SnBr}$; farblose Krystalle, aus hochsiedendem Lg., F. 125—128°; Löslichkeit wie die des Chlorids. — g) Tetraalkyl- und Tetraarylzinnverb. (SCHN.). *Tetrapropylzinn*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$, B. aus Zinntetrajodid und Propylmagnesiumjodid in Ä. auf dem Wasserbade und Zerlegen des Reaktionsprod. mit W. u. verd. HCl; Kp. 228°; ist wasserhell, riecht schwach. — *Tetra-p-tolylzinn*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$, B. aus Zinntetrabromid mit p-Bromtoluol und Mg in Ä. durch Erwärmen am Rückflußkühler; farblose Nadeln, aus Pyridin, F. 230°; gut l. in Bzl., Chlf., CS_2 , w. Pyridin, w. Essigester; wl. in w. Eg., Ä. und A. — Bei dem Vers., die isomere o-Verb. zu erhalten, wurde in geringer Menge ein Körper vom F. 245—250° erhalten, in dem wohl die gesuchte Verb. vorliegt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 102—22. 9/9. [22/7.] Zürich. Chem. Lab. der Univ.)

BUSCH.

P. Pfeiffer, *Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverbindungen*. I. Läßt man bei gewöhnlicher Temp. einige Tage lang Pyridin auf α, β -Dichlorbuttersäure und α, β -Dibrombuttersäure einwirken, so entstehen in glatter Rk. α -Chlorcrotonsäure und α -Bromcrotonsäure. Dichlor- u. Dibromhydrozimtsäure liefern beim Erwärmen mit Pyridin α -Chlorzimtsäure, bezw. ein Gemenge von Zimtsäure und α -Bromzimtsäure. Die drei erstgenannten Verb. verlieren also bei Einw. von Pyridin Halogenwasserstoff unter B. von α -Halogenäthylencarbonsäuren; Dibromhydrozimtsäure dagegen gibt in der Hauptsache Brom ab. Ferner zeigt sich, daß die Phenylgruppe stabilisierend wirkt. In stereochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltungsprodd. in allen 4 Fällen die höher schm., stabilen Formen der α -Halogenäthylencarbonsäuren sind. Berücksichtigt man, daß bei der Einw. von Kali als Hauptprodd. die niedriger schm., labilen Alloformen gebildet werden, so liegt die Annahme nahe, daß die Pyridineinw. auf die betreffenden SS. mit einer Umlagerungsrk. verbunden ist.

Die Prüfung, ob sich die niedriger schm. Formen der α -Halogenäthylencarbonsäuren durch Pyridin in die höher schm. Isomeren umwandeln lassen, hatte zunächst nur bei der *allo*- α -Bromcrotonsäure Erfolg. Bei Zusatz von salzsaurem Pyridin indessen gelang die gewünschte Umwandlung bei allen 4 SS., und zwar unter denselben Zeit- und Temp.-Bedingungen, welche bei den Halogenwasserstoff-Abspaltungen beobachtet worden waren. Nach diesen Versuchsergebnissen kann man die Einw. der verschiedenartigen Basen Pyridin und Kali auf die 4 α, β -Dihalogenearbonsäuren einheitlich dahin interpretieren, daß als Halogenwasserstoff-Abspaltungsprodd. jedesmal primär in der Hauptsache die *allo*-Formen der α -Halogenäthylencarbonsäuren entstehen, welche dann im ersteren Falle sekundär in die stabilen, höher schm. Isomeren umgelagert werden, in letzterem Falle aber unverändert bleiben. — Die Verss. sollen noch mit trocknen Reagenzien wiederholt werden, damit die Frage entschieden werden kann, ob die Umlagerungen durch die Wasserstoffionen $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+$ oder die Pyridiniumionen $\text{Py} \dots \text{H}^+$ bewirkt werden.

Das Experimentelle ist bearbeitet von **A. Langenberg**. α, β -Dichlorbuttersäure, durch Einwirkung von Cl auf Crotonsäure in CS_2 (WISLIGENUS); Tafeln aus Ä.; F. 62°. — α -Chlorcrotonsäure, Nadeln aus W.; F. 99,5°. — α, β -Dibrombuttersäure, durch Einw. von Brom auf Crotonsäure (KÖRNER); Tafeln aus Ä.; F. 87°. — α -Bromcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$. Nadeln aus h. W.; F. 106,5°. — α, β -Dichlorhydrozimtsäure, durch Einw. von Cl auf Zimtsäure in CS_2 (ERLENMEYER); Blättchen; F. 162—163°. — α -Chlorzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$, Nadeln aus Lg. oder W.; F. 138—139°. — α, β -Dibromhydrozimtsäure, durch Einw. von Brom

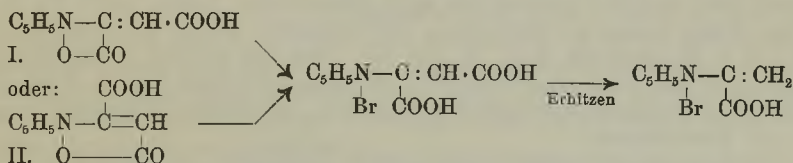
auf Zimtsäure in CS_2 (FITTIG, BINDER); Blättchen; F. 195°. Liefert bei gewöhnlicher Temp. mit Pyridin nur ein Pyridinsalz; in der Wärme jedoch bildet sich unter heftiger Rk. eine dunkelbraune M., aus der sich *Zimtsäure* (Blättchen aus W.; F. 134°) und α -*Bromzimtsäure* (Nadeln aus h. W.; F. 130—131°) isolieren lassen. Die Trennung geschieht am besten mit Hilfe der Ba-Salze.

α -*Chlorisocrotonsäure*, durch Einw. von KOH auf Crotonsäuredichlorid (WISLITZENUS); Nadeln aus wenig W.; F. 66—67°. Die isomere α -*Chlorcrotonsäure* kristallisiert in Nadeln; F. 98—99°. — Verss., die β -*Chlorisocrotonsäure* in gleicher Weise umzulagern, waren ohne Erfolg, desgleichen ein Vers. mit der n. β -*Chlorcrotonsäure*. — α -*Bromisocrotonsäure*, durch Einw. von KOH auf Crotonsäuredibromid (MICHAEL, NORTON), Krystalle aus W.; F. 92°. — α -*Bromcrotonsäure*; Nadeln aus h. W.; F. 107—108°. Mit Pyridin allein erfolgt die Umlagerung langsamer. — α -*Chlorallozimtsäure*, durch Einw. von alkoh. KOH auf Zimtsäuredichlorid (SUDBOROUGH, JAMES); Trennung vom Stereoisomeren mit Hilfe der Ba-Salze; Blättchen; F. 111° (n. Säure: Nadeln; F. 138°). Wird durch Pyridin + salzsaurem Py. in die n. S. umgewandelt. — α -*Bromallozimtsäure*, durch Einw. von KOH auf Zimtsäuredibromid (GLASER). Liefert, mit Py + salzsaurem Py. behandelt (TENNENBAUM), α -*Bromzimtsäure*, Nadeln aus W.; F. 131°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3039—48. 12/11. [27/10.])

JOSEF.

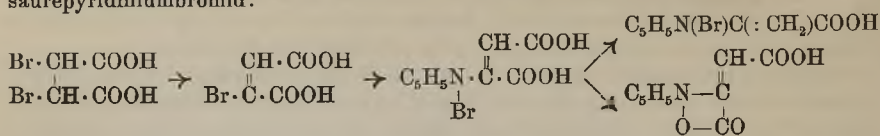
P. Pfeiffer und A. Langenberg, *Über Maleinsäure- und Acrylsäurepyridiniumbetain und ihre Salze*. (Vgl. O. LUTZ, S. 1748.) Dibrombernsteinsäure bildet mit Pyridin primär ein pyridinreiches, anomales Salz, welches unter Pyridinverlust schnell in das saure Salz übergeht. Erwärmt man jedoch, so entsteht unter starker CO_2 -Entw. eine M., aus welcher sich die Verb. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ isolieren ließen. — Die Verb. $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ besitzt saure Eigenschaften, das Br hat Ionencharakter; unter Berücksichtigung der Zus. u. B. kommt ihr also Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{Br})\cdot\text{C}(\text{COOH})\text{:CH}_2$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{Br})\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ zu. Die erste Formel hat sich als zutreffend erwiesen, da diese Verb. sich aus α -Bromacrylsäure und Pyridin synthetisieren ließ u. mit Verb. $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ identisch war. Wegen seiner Beziehungen zur Acrylsäure nennen Vf. den Körper Acrylsäure- α -pyridiniumbromid.

Für die Verb. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ ergibt sich die Konstitution aus folgender Rk. Dampft man mit HBr auf dem Wasserbad ein u. erhitzt den Rückstand, ein HBr-Additionsprod., auf ca. 110°, so findet CO_2 -Abspaltung statt, und es entsteht Acrylsäure- α -pyridiniumbromid. Hiernach ist die Verb. als ein Betain der Formel I. oder II. aufzufassen; ihr Übergang in das Bromid $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ läßt sich folgendermaßen formulieren:



Eine Entscheidung zwischen I. u. II. hat sich bisher noch nicht treffen lassen. In stereochemischer Hinsicht könnte sich das Betain sowohl von der Maleinsäure wie von der Fumarsäure ableiten. Da bei der Darst. als Zwischenprod. wahrscheinlich Brommaleinsäure auftritt, so ist Formel I. vorzuziehen (Maleinsäurepyridiniumbetain). — Die B. der beiden Verb. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ aus Dibrombernsteinsäure hat man sich folgendermaßen vorzustellen. Pyridin führt die S. unter HBr-Abspaltung in Brommaleinsäure über; in diese Verb. schiebt sich zwischen das Bromatom und den organischen Rest Pyridin ein, und das so ge-

bildete Maleinsäurepyridiniumbromid verwandelt sich dann zum Teil unter Verlust von HBr in Maleinsäurepyridiniumbetain, zum Teil unter CO₂-Abgabe in Acrylsäurepyridiniumbromid:

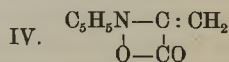
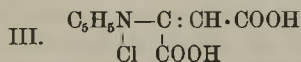


Für eine primäre B. von Brommaleinsäure spricht der Umstand, daß bei der Einw. von Chinolin auf Dibrombernsteinsäure als Hauptreaktionsprod. saures brommaleinsaures Chinolin entsteht, aus welchem leicht freie Brommaleinsäure isoliert werden kann.

Dibrombernsteinsaures Pyridin; durch Überschichten von Dibrombernsteinsäure mit überbüchsigem Pyridin bildet sich das anomale Pyridinsalz, HOOC·CHBr·CHBr·COOH, 3C₅H₅N (BIRENCWEIG); geht beim Aufbewahren über H₂SO₄ über in das Monopyridinsalz, HOOC·CHBr·CHBr·COOH, C₅H₅N. Dieses bildet ein weißes Pulver; F. ca. 137° unter Zers. In kristallisiertem Zustand erhält man das Salz durch Umlösen (auch des Tripyridinsalzes) aus h. A. oder aus wenig w. W.; farblose, durchsichtige Nadeln; F. ca. 143° unter Gasentw.; gut l. in w. W. u. w. A.; kaum l. in Bzl., Lg., Ä. Mit KOH entsteht eine gelbe Lsg.; bei deren Kochen starker Pyridingeruch auftritt; Mineralsäuren regenerieren Dibrombernsteinsäure. — *Brommaleinsaures Pyridin*, HOOC·CH : CBr·COOH, C₅H₅N (BIRENCWEIG); aus Brommaleinsäure in Ä. und Pyridin; weißer, kristallinischer Nd.; F. 94—100°; spielend ll. in W.; l. in A. Die wss. Lsg. bleibt auch bei längerem Stehen vollständig klar; auf Zusatz von KOH tritt Gelbfärbung ein. — In analoger Weise läßt sich bromfumarsaures Pyridin erhalten.

Brommaleinsaures Chinolin, HOOC·CH : CBr·COOH, C₅H₇N, farblose Nadeln aus k. W.; schm. bei 114—115° unter Gasentw. zu einer bräunlichen Fl.; gut l. in W., A., Eg., schwerer l. in Bzl. Durch KOH oder NH₃ wird Chinolin abgeschieden; mit KOH tritt keine Gelbfärbung auf. Die aus dem Salze isolierte *Brommaleinsäure* bildet Nadelchen vom F. 128—129°. — *Maleinsäurepyridiniumbetain* (I.), man erhitzt Dibrombernsteinsäure mit reinem Pyridin ca. 1 Stde. auf 60—70°; die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Acrylsäure- α -pyridiniumbromid gelingt leicht auf Grund der Tatsache, daß das Betain im Gegensatz zum Bromid in W. wl. ist. Das Betain wird in kleinen, farblosen Nadeln erhalten, wenn man in viel verd. HCl löst, überschüssiges Pyridin hinzugibt und langsam verdunsten läßt; schneller gewinnt man es in prismatischen Nadeln aus h. W. (Tierkohle); besitzt keinen F.; wird bei ca. 195° hellbraun, bei ca. 215° dunkelbraun; gut l. in h. W.; fast unl. in A., Ä., Eg., Lg. Löst sich spielend in wss. Mineralsäuren; l. in wss. Soda unter CO₂-Entw.; die grünstichig-gelbe Lsg. in KOH wird beim Kochen orangerot (schwacher Pyridingeruch). Das Betain ist beständig gegen w., wss. Mineralsäuren.

Maleinsäurepyridiniumchlorid (III.), durch Eindampfen des Maleinsäurepyridiniumbetains in konz. HCl; in reinem Zustande, wenn man die Lsg. des Betains in



wenig konz. HCl über Natronkalk stellt; kleine, farblose, durchsichtige Täfelchen; zers. sich bei 150° unter Gasentw. und vorheriger Bräunung; in angesäuertem W. klar l.; durch Verreiben mit W. wird halogenfreies Betain ausgeschieden. — Bromid, wird analog dem Chlorid erhalten; große, farblose, prismatische Krystalle;

zers. sich bei ca. 170° allmählich unter Dunkelfärbung; zerfließt an der Luft allmählich. Löst sich in W. zunächst klar auf, bald aber erfolgt Hydrolyse unter Abscheidung von Betain. — *Acrylsäure- α -pyridiniumbromid*, $C_5H_5N(Br)C(COOH):CH_2$, aus Dibrombernsteinsäure, Brommaleinsäure, Bromfumarsäure, α,β -Dibrompropionsäure und α -Bromacrylsäure durch Erwärmen mit Pyridin; ferner durch Erhitzen von Maleinsäure- α -pyridiniumbromid; farblose Nadeln aus h. Eg.; schm. bei 216° unter Zers. u. Aufschäumen; ll. in W.; fast unl. in Ä., Lg., Chlf. Durch $AgNO_3$ fällt aus der wss. Lsg. quantitativ $AgBr$; H_2PtCl_6 gibt einen orangefarbenen, krystallinischen Nd., der sich beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten wieder auskrystallisiert; mit K_2PtCl_4 entsteht eine krystallinische, gelbe Fällung, die leichter l. in W. ist, als der H_2PtCl_6 -Nd.; $K_2Cr_2O_7$ gibt eine gelbe Fällung, $AuCl_3$ in der angesäuerten Lsg. einen blutroten, feinkrystallinischen Nd.; KBr , KJ u. $(NH_4)_2SO_4$ fällen nicht.

Schüttelt man die wss. Lsg. des Bromids mit Ag_2O , so erhält man eine Lsg. des Betains (IV.), aus welcher durch HBr das Pyridiniumbromid regeneriert wird. In Soda löst sich das Bromid sofort unter CO_2 -Entw.; die gelbe Lsg. in KOH wird bald blutrot. Diese Rotfärbung tritt auch auf beim Erwärmen mit Anilin oder NH_3 . — *Acrylsäure- α -pyridiniumchlorid*, aus dem Bromid durch Behandeln mit Ag_2O , dann mit verd. HCl ; Nadeln mit 1 Mol. W. aus h. A.; in W. wird bei 80–90° abgegeben (auch über P_2O_5); sll. in W., weniger gut in A. und Eg.; kaum l. in Ä. und Lg.; $AgNO_3$ fällt quantitativ $AgCl$. — *Acrylsäure- α -pyridiniumchloroplatat*, $(C_5H_5O_2N)_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$, gelbe Nadelchen; zers. sich bei 196° unter vorheriger Rotbraunfärbung; gut l. in W. — *Chloroplatat*, $(C_5H_5O_2N)_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$, orange Blättchen aus h. W.; ca. 2 Mol. W. entweichen bei 110°; zers. sich bei 200°; gut l. in h. W., sonst l. — *Pikrat*, $C_8H_8O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$, lange Nadeln; F. ca. 155° unter Zers.; gut l. in W., A., Eg.; wl. in Ä.; unl. in Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2926–39. 12/11. [20/10.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) Jost.

L. Bruner und M. Krolikowski, *Zur Kenntnis der photochemischen Umlagerung der Maleinsäure*. Vff. berichten über Verss., die sie über *photochemische Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure* angestellt haben, um die Gesetze dieser Umwandlung aufzuklären. Die gleichzeitige Wrkg. der Halogene und des Lichtes als Auslösungsursachen für die Umwandlung der Stereoisomere ist allgemein bekannt. Die Halogene spielen hierbei eine ganz spezifische Rolle, indem einige Stereoisomere nur vom Jod, andere dagegen nur vom Brom photochemisch umgelagert werden. So reagiert Maleinsäure nur gegen Brom, nicht aber gegen J, Cl, JCl und JCl_3 . Auch addiert sie nur Brom unter Umwandlung zu Dibrombernsteinsäure. Ihre Umwandlung in Fumarsäure durch Licht u. Brom ist mit dieser Additionsrk. innig verknüpft. Nach den Messungen der Vff. erwies sich die *Bromaddition an Fumar- und Maleinsäure* im Dunkeln als ein bimolekularer Vorgang, der durch H^+ -Ionen stark gehemmt wird. Diese Hemmung kann durch Säurezusätze konstant gehalten werden. Die Bromaddition an Maleinsäure erfolgt etwa 15-mal schneller als an Fumarsäure.

Die *photochemische Umlagerung der Maleinsäure* in Ggw. von Brom ist von der Lichtart, der Lichtstärke u. den Konzentrationen der reagierenden Stoffe abhängig. Temp. scheint auf sie keinen merklichen Einfluß auszuüben. Hauptsächlich wird sie durch die blauen u. violetten Lichtstrahlen ausgelöst. Auerlicht scheint keine Wrkg. auszuüben. Durch Steigerung der Brommenge kann die Umwandlung praktisch vollständig gemacht werden. Mit steigender Maleinsäurekonzentration erreicht die Ausbeute ein Maximum, das durch das Verhältnis zwischen der gebildeten Fumarsäure und der auslösenden Brommenge charakterisiert wird. Die photochemische Umlagerung der Maleinsäure scheint mit der sie auslösenden Brom-

anlagerung derart verkoppelt zu sein, daß sich bei gegebener Lichtstärke ein konstanter Umlagerungskoeffizient einstellt, der von der Konzentration der Maleinsäure unabhängig ist. Dieser „Umlagerungskoeffizient“ wurde für helles Wintersonnenlicht zu 300, für helles Sommersonnenlicht zu etwa 800 gefunden. — Die *Löslichkeit der Fumarsäure* in W. bei 18° wurde zu 38,45 Millimol = 4,45 g pro Liter gefunden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 192—208. 22/7. [6/6.*] Krakau. Chem. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

G. Calcagni, *Studien über die Fähigkeit der Alkoholhydroxyle, Komplexe zu bilden*. Erste Mitteilung. 1. *Basisches Glykolat der Hexaglykolattrichrombase*, $\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_2 \cdot OH \cdot COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] CH_2 \cdot OH \cdot COO \cdot Cr(OH)_3$. B. Aus einer Lsg. von $Cr(OH)_3$ in Glykolsäure und Fällen der wss. Lösung mit A. Dunkelgrünes Salz, das in wss. Lsg. grünolette Lsgg. liefert, unl. in A. und Ä. Fällt nicht mit NH_3 , mit NaOH erst nach längerem Kochen. Ist in verdünnter wss. Lsg. in 2 Ionen gespalten; denn kryoskopische Bestst. in wss. Lsg. ergaben Mol.-Gew. 409 und 418,5, berechnet 818; die molekulare Leitfähigkeit wurde zu 57,43, d. h. zu der eines zweiionigen Salzes ermittelt. — 2. *Basisches Lactat der Hexalactattrichrombase*, $\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COO \cdot Cr(OH)_3$. B. Wie Salz 1. Grünes Salz, l. in W. und A.; die wss. Lsg. ist tiefgrün. Verhält sich gegen NaOH und NH_3 wie das Glykolat. Sehr hygroskopisch; die Analysenwerte deuten auf ein Salz mit etwa $5H_2O$. Bei Behandlung mit rauchender HNO_3 auf dem Wasserbad lieferte das Lactat das entsprechende 3. *Nitrat*, $\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] NO_3 \cdot Cr(OH)_3$, weniger hygroskopisch als 2., sl. in W., bildet violette Lsgg. — Nach diesen Vers. nehmen die Alkoholhydroxyle, wenigsten bei diesen Salzen, direkt an der Salzbildung teil, während andere elektronegative Radikale, wie Cl u. Br, nur die Stärke des Carboxylwasserstoffs erhöhen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 333 bis 337. 2/10. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch, *Über die Isomeriegleichgewichte des Acetessigesters und die sogen. Isorrhopsis seiner Salze*. Nach BRÜHL ist der freie Acetessigester ein reines Keton, nach KNORR, WISLICENUS, STOBBE u. a. ein allotropes Gemisch von Keto- und Enolform; die Salze sind nicht einfache, unveränderte Enolsalze (BALY, DESCH). Um die starke Differenz im optischen Verhalten des Äthoxycrotonesters, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, einerseits und dem Na-Salz des Acetessigesters andererseits, welches nach der üblichen Strukturformel als Salz des Oxycrotonsäureesters aufgefaßt wird, zu erklären, nehmen BALY, DESCH einen rhythmischen Wechsel elektromagnetischer intramolekularer Beziehungen an, der mit Zunahme des Alkalis ebenfalls zunehmen soll (Isorrhopsis). — Die vom Vf. gewonnenen Resultate sind folgende. Die Dialkylacetessigestester, also die strukturell unveränderlichen Ketoformen, absorbieren in Lsg. nur sehr schwach, schwächer als fast alle Acetessigesterlsgg., aber in allen Medien nicht wesentlich verschieden. Äthoxycrotonester (die Enolform) absorbiert in der gleichen Spektralregion sehr viel stärker, aber ebenfalls in allen Medien nicht wesentlich verschieden.

Acetessigester dagegen absorbiert in allen Medien verschieden stark, jedoch stets innerhalb der Grenzen seiner Keto- u. Enolform; er ist in W., noch mehr in verd. HCl sehr durchlässig u. absorbiert in indifferenten Medien um so stärker, je kleiner die Dielektrizitätskonstante wird (Maximum in Hexan). Auch Steigerung von Temp. u. Verd. bewirkt ein Steigen der Absorption. — Diesen Veränderungen

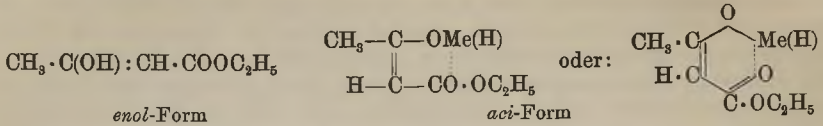
parallel gehen Veränderungen der Mol.-Refr.; die Exaltationen sind um so größer, je größer die Absorption unter denselben Bedingungen; sie nähern sich der Mol.-Refr. des Äthoxycrotonesters, der aber seinerseits die abnorm hohen Werte der Salzsgg. bei weitem nicht erreicht. Ähnlich variiert die Absorption von Methyl- und Äthylacetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln. — Homogener Acetessigester absorbiert stärker als seine Lsgg. — Aus diesen Beobachtungen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen. Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodd. sind in homogenem Zustand u. in indifferenten Medien Keto-Enol-Gleichgewichte. Diese werden mit Zunahme der Temp. nach der Seite der stärker absorbierenden und brechenden Enolformen und mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel nach der Seite der viel schwächer absorbierenden und brechenden Ketoformen verschoben. Auch innerhalb desselben Mediums können sich diese Keto-Enol-Gleichgewichte verschieben; die Konzentration der Enolform nimmt in Hexanlsgg. mit der Verd. zu. Homogener Acetessigester ist sehr stark enolisiert und vielleicht außerdem noch schwach assoziiert.

Die Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte in Acetessigesterlsgg. hat sich durch die verschiedene Lage der Absorptionskurven mit einiger Genauigkeit ermitteln lassen unter der Voraussetzung, daß die schwächst absorbierende Lsg. in verd. HCl praktisch nur reine Ketoform, die stärkst absorbierende in Hexan fast nur die Enolform enthält, weil sie optisch mit Lsgg. von Äthoxycrotonester fast identisch ist. Es zeigt sich z. B., daß wss. Lsgg. bei mittlerer Temp. etwa zu $\frac{1}{5}$, methylalkoh. Lsgg. aber bereits zu etwa $\frac{9}{10}$ enolisiert sind. — Durch den Verlauf der FeCl₃-Rk. in wss., bezw. alkoh. Lsgg. wird chemisch bestätigt, daß auch das von der Enolform derivierende Fe-Salz um so rascher gebildet wird, je enolreicher die Lsg. ist. — Die am stärksten und ausgesprochen selektiv absorbierenden Salze aus Acetessigester unterscheiden sich optisch vom Äthoxycrotonester, der stärkeren und prinzipiell andersartigen Absorption entsprechend, auch durch stärkere Mol.-Refr. Das Maximum der selektiven Absorption wird um so rascher erreicht, je geringer die Verd., und je stärker der betreffende Ester ist, also z. B. in Lsgg. von Acetessigester rascher als in solchen von Äthylacetessigester. Ähnliche Phänomene treten auch z. B. bei Alkalilsgg. von Phenolen auf. Infolgedessen beruht die sog. Isorrhopsis der Salze des Acetessigesters nicht auf einem Schwingungszustand zwischen Keto- u. Enolform, dessen Intensität mit der Konzentration des Alkalis zunehmen soll, sondern ist rein chemisch viel einfacher zu erklären.

Die sog. Isorrhopsis ist hier, wenigstens primär, kein physikalisches, sondern ein chemisches Phänomen; die Steigerung der selektiven Absorption mit steigender Alkalikonzentration bedeutet keine Zunahme der Schwingung zwischen Keto- und Enolform, sondern hängt mit unvollständiger Salzbildung, also mit der Hydrolyse des spektral festgelegten Alkalisalzes, zusammen. Die sehr schwach sauren Ester werden in den stark verd. Lsgg. erst durch einen großen Überschuß von Alkali vollständig in die Salze übergeführt. Das Absorptionsmaximum bedeutet also einfach den Zustand der totalen Salzbildung; die Salze aus Acetessigester sind also solche von der Enolform optisch u. somit auch chemisch verschieden. Diese neue Form kann man als Salzform, zweckmäßiger als *aci*-Form bezeichnen, da sie auch in enolreichen Lsgg. des freien Acetessigesters aufzutreten scheint. Über 99% Enol enthaltende, verd. Hexanlsgg. absorbieren nämlich im oberen Gebiet der Kurven noch etwas stärker als Äthoxycrotonester, also im Sinne der Alkalilsgg.

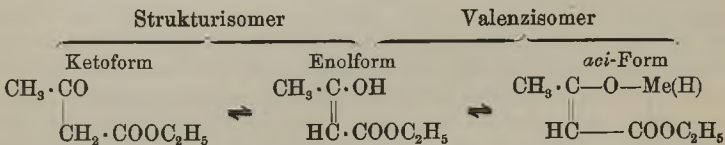
Was die Konstitution des *aci*-Acetessigesters und der Salze betrifft, so muß bei der starken optischen Verschiedenheit von der Enolform auch eine chemische, konstitutive Verschiedenheit vorliegen. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß der *aci*-Acetessigester (bezw. dessen Salze) aus dem *enol*-Acetessigester durch Beteiligung des Carbonyls der COOC₂H₅-Gruppe von der Salzbildung hervorgegangen

ist, und zwar durch eine Nebenvalenzbindung zwischen dem Metall und diesem Carbonylsauerstoff. Danach sind *enol*- und *aci*-Form Valenzisomere:

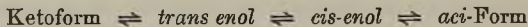


Diese Auffassung stimmt mit den optischen Eigenschaften der *aci*-Salze deshalb sehr gut überein, weil diese hiernach zu den ringförmigen „inneren Komplexsalzen“ gehören, die sich bekanntlich durch besondere optische Eigentümlichkeiten auszeichnen, u. weil die Alkalisalze aus Acetessigester durch den analog absorbierenden und zu formulierenden Aluminiumacetessigester mit den sehr beständigen Be-, Al-, Fe-Salzen aus β -Diketonen verwandt werden. Alle Salze aus β -Ketonsäureestern und Diketonen sind demnach innere Komplexsalze; der Hauptunterschied zwischen den beständigeren Erdmetallsalzen und den unbeständigeren Alkalisalzen ist nur eine Konsequenz der Eigenschaft der positivsten Metalle, am leichtesten abzu-dissoziieren.

Für den Acetessigester u. seine Monosubstitutionsprodd. sind mithin drei verschiedene Formen nachgewiesen worden, die durch zwei Gleichgewichte miteinander verbunden sind:



Die säurestabile Ketoform ist in sauren Lsgg., die alkalistabile *aci*-Form in alk. Lsgg. ausschließlich, die *enol*-Form vorwiegend in nicht wss. Lsgg. vorhanden. In indifferenten Medien bestehen Keto-Enol-Gleichgewichte, die sich mit Zunahme der Dielektrizitätskonstante der Medien zugunsten der Ketoform und mit Zunahme der Temp., bisweilen auch der Verd. zugunsten der Enolform verschieben. — Die etwaige Existenz und Lage eines Gleichgewichts:



läßt sich optisch nicht nachweisen, da Stereoisomere bekanntlich äußerst ähnliche Absorptionsspektren besitzen.

Sämtliche für die Unterss. verwendeten Ester und Lösungsmittel wurden sorgfältigst gereinigt. Käufliches *Hexan*, das stets absorbierende KW-stoffe enthält, behandelte man mit rauchender H_2SO_4 , bis es in 300 mm Schichtdicke erst nach 4200 Schwingungszahlen absorbierte. Als Lichtquelle wurde meist der Eisenbogen, bisweilen das Nickeleisenfunkspektrum benutzt. Lsgg., welche sich durch Verseifung verändern, wurden nach Herstellung der Photographien stets nochmals in der anfänglichen Schichtdicke aufgenommen und die Resultate nur dann verwertet, wenn die Lsgg. hierbei optisch konstant geblieben waren. — Vf. erläutert durch zahlreiche Kurven und Tabellen das umfangreiche experimentelle Material, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß. — Der Verlauf der Kurven deutet optisch auf die Verwandtschaft von *Dimethyl-, Diäthylacetessigester* und *Aceton* hin. *Äthoxyerotonsäureester* absorbiert zwar nur allgemein, aber außerordentlich viel stärker, als die reinen Ketoester. — Aus einer anderen Tafel ersieht man den relativ sehr geringen optischen Einfluß selbst so verschiedener Lösungsmittel wie W. und Hexan auf die Absorption der strukturell unveränderlichen Ketoester

und Enolester; beim Aceton reduziert er sich bis zur fast völligen optischen Konstanz.

Acetessigester als isomerisierbare Verb. absorbiert in allen Lösungsmitteln sehr verschieden, wird also durch jedes Medium verschieden stark verändert. Bemerkenswert ist der Einfluß von SS. auf das Gleichgewicht. In rein wss. Lsg. noch vorhandenes Enol wird durch kleine Mengen starker SS. praktisch vollständig ketisiert; weitere Säurezugabe ist optisch nicht mehr wirksam. Hexanlsgg. des Acetessigesters werden dagegen durch HCl-Gas optisch kaum merklich verändert, obgleich in ihnen fast nur Enol vorhanden ist. Die Enolform wird aber nur durch H-Ionen, nicht durch undissoziierte SS. ketisiert. — Daß das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters in indifferenten Medien mit Abnahme ihrer Dielektrizitätskonstanten zugunsten der stark absorbierenden Enolform verschoben wird, zeigt sich dadurch, daß die Durchlässigkeit der Esterlsgg. in derselben Reihenfolge zunimmt, wie die Konstanten der Medien. Die wirklichen Unterschiede der Absorption dieser Lsgg. werden in einer besonderen Tafel veranschaulicht. Mit Hilfe einer Formel läßt sich der Prozentgehalt Enol berechnen. — Acetessigester besteht in W. zu $\frac{1}{5}$ aus Enol und $\frac{4}{5}$ aus Keton, aber schon in Methylalkohol zu reichlich $\frac{9}{10}$ aus Enol und in sehr verd. Hexanlsgg. nur noch zu etwa $\frac{1}{2}\%$ aus Keton. — Bei steigender Temp. wird erheblich mehr Enol erzeugt, dessen Menge sich auch hier berechnen läßt. Da in W. von 20° nur 21% Enol, bei 80° aber ca. 48% vorhanden sind, so sind durch den Temperaturzuwachs von 60° etwa 27% , also für je 1° $0,45\%$ Keton in Enol verwandelt worden. Dieselbe Wrkg. der Temp. zeigt sich auch in verd. SS. Während Acetessigester in verd. HCl bei gewöhnlicher Temp. fast gar kein Enol enthält, sind bei 80° bereits 20% vorhanden.

Homogener Acetessigester absorbiert stärker als in irgend einem Lösungsmittel und kann schon danach nicht nur aus der Ketoform bestehen, sondern muß stark enolisiert sein; vielleicht ist die starke Absorption auch ein Anzeichen dafür, daß der Ester partiell assoziiert ist. — Frisch destillierter Acetessigester absorbiert stärker als alte Präparate, enthält also das Maximum an Enol. Das Altern des frisch destillierten Esters bedeutet also eine langsam verlaufende partielle Ketisierung bei gewöhnlicher Temp. und bestätigt wieder, daß die Enolform das bei höherer Temp. begünstigtere Isomere darstellt. Diesen letztgenannten optischen Veränderungen entsprechen auch geringe Veränderungen in der D. — Die erneute systematische Unters. der *Molrefraktionen* des Acetessigesters und seiner Derivate hatargetan, daß sich die Molrefraktionen unter gleichen Bedingungen auch gleichartig wie die *Absorptionsspektren* ändern. Bestimmt wurden die Werte des Acetessigesters, des *Methylacetessigesters*, des *dimethylacetessigsuren Methyls* und des *diäthylacetessigsuren Äthyls*. Aus den Werten der Dialkylacetessigester erhält man durch Subtraktion von n_{CH_3} (BRÜHL) die Refraktion der reinen Ketoform, und zwar aus Dimethyl- und Diäthylester völlig identische Werte.

Aus der Refraktion des Äthoxycrotonesters läßt sich in gleicher Weise die der Enolform, des Oxyerotonesters, berechnen; die so erhaltenen Molrefraktionen und Mouldispersionen des ungesättigten Enols sind natürlich viel größer als die des Ketons. — Die Molrefraktionen des Acetessigesters in Lsgg. verändern sich im ganzen sichtbaren Spektralgebiet genau wie die Absorptionsspektren im unsichtbaren; beide nehmen mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Medien regelmäßig zu und nähern sich damit den Werten der am stärksten brechenden Enolform, die im Äthoxycrotonester fixiert ist. Daß die hier gefundenen Molrefraktionen selbst der fast nur aus Enol bestehenden Hexanlsgg. weit kleiner sind als die additiv aus Äthoxycrotonester berechneten Werte, hängt (wenigstens zum Teil) mit einem Fehler der refraktometrischen Methode zusammen. — Die Veränderlichkeit des Keto-Enolgleichgewichts mit der Konzentration gibt sich nach

der Absorptionsmethode durch die Ungültigkeit von BEERS Gesetz zu erkennen; Lsgg. verschiedener Konzentration absorbieren bei gleichwertigen Schichtdicken verschieden stark. — Die Molrefraktion und Dispersion in Hexanlsg. wächst mit wachsender Verdünnung, zeigt also die Zunahme der stärker brechenden Enolformel an. In anderen Medien ist der Einfluß der Verdünnung auf die Gleichgewichtslage weit geringer, aber doch stets (z. B. in A.) noch deutlich nachweisbar.

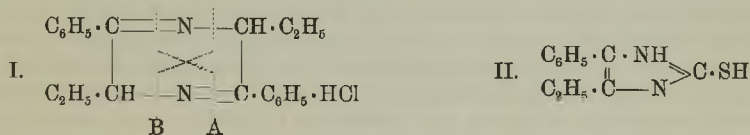
Der zeitlich verschiedene Verlauf der Eisenchloridreaktion in verschiedenen Medien ist auf Grund der optischen Unters. mit Sicherheit zu deuten. Bisher wurde noch von keiner Seite beobachtet, daß die Rk. unter gewissen Bedingungen sogar bei gewöhnlicher Temp., noch deutlicher bei 0° mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Eine mit FeCl₃ versetzte wss. Lsg. von Acetessigester oder Methylacetessigester färbt sich bei gewöhnlicher Temp. zuerst nur sehr schwach und erreicht das Maximum der kirschroten Farbe erst nach fast einer, bei 0° erst nach ca. 2 Minuten. In dem durch das hydrolysierte FeCl₃ sofort sauer werdenden W. sind demnach nur sehr geringe Mengen des direkt salzbildenden Enols vorhanden. Nach Zusatz von HCl geht die Farbe ebenso langsam wieder zurück. In A. und A. tritt das Farbmaximum bei gewöhnlicher Temp. anscheinend momentan auf; in diesem Falle sind aber auch schon über 90% Ester enolisiert.

In wss. Natron, sowie Na- und K-Äthylatlsg. zeigt Acetessigester stark selektive, mit der Menge des Alkalis zunehmende Absorption. (NB! Das diese Verhältnisse erläuternde Kurvenbild VIII. auf S. 3070 des Originals ist durch ein Versehen der Druckerei mit der Tafel IX. auf S. 3071 vertauscht.) — Ganz ähnlich wird *o*-Kresol, obgleich dessen Affinitätskonstante viel größer als die des Acetessigesters ist, mit zunehmender Alkalimenge bis zu einem der totalen Salzbildung entsprechenden Maximum optisch verändert. — Ähnliche Veränderungen erleidet Methylacetessigester durch Lösungsmittel und Salzbildung, doch wird hier das Absorptionsmaximum der vollendeten Salzbildung erst durch größeren Alkaliüberschuß erreicht. — Zu bemerken ist, daß das im Acetessigester fast verdeckte Acetonband beim Methylacetessigester in allen Lsgg. wieder deutlich auftritt. — Äthylacetessigester wird als schwächste S. erst durch noch größeren Alkaliüberschuß vollständig in die Salzform verwandelt und zeigt nur noch schwache Andeutungen des Acetonbandes. — *Monochloracetessigester* (nicht ganz rein) scheint zufolge seiner viel stärkeren Absorption erheblich mehr Enol und außerdem sogar, zufolge seiner deutlich selektiven Absorption, bereits in indifferenten Medien merklige Mengen der *aci*-Form zu enthalten. Die alkal. Lsgg. konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht optisch untersucht werden. — Zum Schluß bespricht Vf. noch die Bedeutung und Leistungsfähigkeit der beiden benutzten optischen Methoden für die Konstitutionsbest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049—76. u. 3366. 12/11. [5/8.] 26/11. [18/11.]) JOST.

Adolf Rollett, *Synthesen einiger Oxybetaine*. II. Mitteilung. *Synthese des γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetains (inaktiven Isocarnitins)*. (Vgl. S. 1287.) γ -Chlor- β -oxybuttersäureester, Kp.₁₉ 121—123°, gibt mit 33% ig. alkoh. Trimethylamin im Rohr bei 100°, Entfernen des Cl mit Silberoxyd u. des überschüssigen Trimethylamins durch Eindampfen den γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetainäthylester; C₁₈H₄₀O₆N₂Cl₆Pt = [(CH₃)₃N(Cl)·CH₂·CH(OH)·CH₂·CO·OC₂H₅]₂PtCl₄: hellgelbe Nadelchen, aus 90% ig. A., zers. sich bei 233—234°, ll. in W., wl. in A. — Durch Kochen mit verd. HCl erhält man das γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetainplatinat, C₁₄H₃₂O₆N₂Cl₆Pt: tief orange gefärbte Krystalle, aus 80% ig. A., zers. sich bei 248°. In diesem Körper ist ein Isomeres des KUTSCHERSCHEN Novain-, bezw. GULLEWITSCHSCHEN Carnitinplatinats (F. 214—218°) zu erblicken, allerdings in der racemischen Form; den hier erhaltenen Körper würde man demnach als *Isocarnitin* bezeichnen können. — Bei

der Einwirkung von alkoh. Trimethylamin auf den γ -Chlor- β -oxybuttersäureester wird als Nebenprodukt das *Trimethyläthylammoniumplatinat*, $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6 = [(CH_3)_3 \cdot N(Cl) \cdot C_2H_5]_2 PtCl_4$, erhalten; hellorange gefärbte Blättchen oder reguläre Würfel und Oktaeder, aus W., beginnt sich bei 281° zu schwärzen und bei 284° unter Gasentw. sich zu zers., unl. in 90% ig. A. Aurat, $C_6H_{14}N \cdot AuCl_4$: Nadeln, aus W., sind bei 290° noch unverändert, wl. in h. W. Zur Identifizierung wurde aus Äthyljodid und Trimethylamin das entsprechende Reaktionsprod. synthetisch dargestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 60–65. 17/10. [26/8.] Berlin. Physiolog. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

Arnold Hildesheimer, *Über einige Derivate der α -Amino-n-buttersäure*.
 α -Phthalimino-n-buttersäure, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$; aus dem Ester (vgl. GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 994; C. 1900. I. 1018) durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 ; körniges Prod. (aus wenig Bzl.); F. $94-95^\circ$; gibt mit PCl_5 das fl. Chlorid, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot Cl$, welches mit Bzl. und $AlCl_3$ in *Phthaliminobutyrophenon*, $C_{16}H_{16}O_3N = C_6H_4O_2 : N \cdot CH(C_2H_5) \cdot COC_6H_5$, übergeht; weiße, sechseckige Platten (aus Lsg.); F. 118° . Die hydrolytische Abspaltung der Phthalsäure wird in der mehrfach beschriebenen Weise bewerkstelligt (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 240. 517; C. 1908. I. 728. 1163); man erhält das salzsaure *α -Aminobutyrophenon*, $C_{10}H_{14}ONCl = NH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COC_6H_5 + HCl$; zu Drusen vereinigte Stäbchen (aus 2–3 Thn. absol. A.); sintern bei etwa 170° ; schm. bei 178° zu einer roten Fl. — Pikrat; Krystalle (aus verd. A.); sintert bei 160° ; schm. bei 174° ; wl. in W. — $(C_{10}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$; sternförmige Krystalle; schm. unter Zers. bei $190-200^\circ$. — Das HCl-Salz gibt mit NH_3 beim Stehen das HCl-Salz des *2,5-Dihydro-2,5-diäthyl-3,6-diphenylpyrazins*, $C_{20}H_{22}N_2Cl$ (L.); rote Krystallkörner (aus absol. A. + Ä.); schm. bei $167-168^\circ$ unter Schäumen; oxydiert sich sehr leicht, z. B. in Eg. mit einem Tropfen konz. HNO_3 zu *2,5-Diäthyl-3,6-diphenylpyrazin*; teils längliche, teils breite, schiefe abgeschnittene Plättchen (aus wenig absol. A.); F. $143-144^\circ$. Die Dihydrobase wird mit konz. HCl auf dem Wasserbad hauptsächlich im Sinne der Linie A (Bildung von Aminobutyrophenon), zum geringen Teil im Sinne der Linie B hydrolysiert. Salzsaures Aminobutyrophenonchlorhydrat gibt mit Rhodankalium α, β - oder β, α -Phenyläthylimidazolmercaptan, $C_{11}H_{12}N_2S$ (II.);



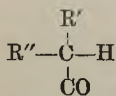
weiße Nadeln (aus verd. A.); färbt sich von 260° an, schm. bei 272° ; gibt bei der Oxydation mit 10% ig. HNO_3 α, β - oder β, α -Äthylphenylimidazol, $C_{11}H_{12}N_2$; Plättchen (aus viel W.); F. 172° .

α -Phthalimino-n-buttersäure gibt mit rotem P und Br wahrscheinlich *Phthaliminodibrompropan*, $C_{11}H_9O_2Br_2N = C_6H_4O_2 : N \cdot CHBrCHBrCH_3$; Oktaeder (aus wenig absol. A.); F. 147° ; gibt durch Kochen mit W. Phthalimid und eine Lsg., welche wahrscheinlich *α -Oxypropionaldehyd*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHO$, enthält; sie liefert mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Acetols, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2(OH)$; die Lsg. des Oxypropionaldehyds gibt mit Ag_2O metallisches Ag als Zers.-Prod. des Silberformiats und Silberacetat. — Zur *Darst. des Acetols* löst man Aminocetonchlorhydrat in W., versetzt mit einer Lsg. von KNO_3 , erhitzt zuerst bei 45° , dann nach dem Nachlassen der N-Entw. auf dem Wasserbad, dest. so lange, als das Destillat noch FEHLINGSche Lsg. reduziert, dest. zum zweiten Male bis zum

Farbloswerden des Destillats, neutralisiert das Destillat mit NH_3 , säuert mit Essigsäure schwach an u. versetzt event. mit Phenylhydrazin zur Darst. des Hydrazons. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2796—2805. 12/11. [11/10.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Paul Rabe, *Über Mutarotation und elektrische Leitfähigkeit bei Zuckern*. I. Mitteilung: *Über den Traubenzucker; nach Versuchen von Charles Roy*. Das Rotationsvermögen einer frisch bereiteten Lsg. von Cinchoninon ändert sich mit der Zeit, um schließlich einen konstanten Endwert zu erreichen. Es ist anzunehmen, daß sich beim Lösungsvorgang ein dynamisches Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Keto- u. Enolformen einstellt. Dieses Wandern eines beweglichen H-Atoms verursacht das Werden u. Vergehen von Asymmetrie und hat die sogen. Mutarotation zur Folge. Besteht tatsächlich solche Wechselbeziehung zwischen



Stereoisomerie und Tautomerie, so ist Mutarotation auch zu erwarten bei opt.-akt. Verb., die ebenfalls ein asymmetrisches, mit einem H-Atom beladenes C-Atom, benachbart zu einer Carbonylgruppe (Formel nebenstehend), enthalten. Die wichtigste Verb. unter den hierher gehörigen

Aldehyden, Ketonen und SS., den *Traubenzucker*, hat Vf. in dieser Hinsicht eingehend untersucht; es wurden optische und elektrische Prüfungen der Lsgg. vorgenommen.

Das optische Drehungsvermögen bestimmte man mit Hilfe eines Halbschattenapp., die elektrische Leitfähigkeit unter Verwendung blanker Platinelektroden. Um die Verss. über größere Zeiträume ausdehnen zu können, benutzte man Widerstandsgefäße, die ein Evakuieren u. Zuschmelzen gestatteten. Zwecks möglicher Vermeidung biochemischer Prozesse (Gärung) wurde ein Zusatz von Toluol gemacht. Es ergab sich für $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. bei 20° : Während der ersten 24 Stdn., in denen der Vorgang der Birotation zu Ende geht, ist eine Änderung der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Der Zustand einer solchen 24 Stdn. alten Traubenzuckerlsg. erleidet unter den subtilen Versuchsbedingungen selbst im Verlauf von 5 Monaten keine wesentlichen Veränderungen. Die spez. Leitfähigkeit betrug anfangs $0,032 \times 10^{-4}$ u. stieg in Ggw. von Toluol auf $0,095 \times 10^{-4}$, bei Abwesenheit auf $0,661 \times 10^{-4}$. $[\alpha]_D^{20}$ fiel innerhalb der ersten 24 Stdn. von $+97,5^\circ$ auf $+50,0^\circ$ u. während 5 Monaten bei Abwesenheit von Toluol auf $+49,7^\circ$. Demnach ist keine irgend erhebliche Menge des Traubenzuckers in d-Fruktose oder d-Mannose umgelagert, und es ist kein experimenteller Anhaltspunkt gewonnen worden für das Auftreten der hypothetischen Enolform $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH})$. Vf. schildert eingehend die Ausführung der Verss. mit platinirten Elektroden, ferner derjenigen über Birotation und elektrische Leitfähigkeit und schließlich die Dauerverss. im Vakuum mit blanken Elektroden. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2964—71. 12/11. [15/10.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Paul Nicolardot und Georges Chertier, *Über die Salpetrigsäureester der Cellulose*. Bei der Best. des N in Schießbaumwolle u. Kollodiumwatte erhält man nach dem Verf. von SCHLOESING stets mehr N, als mit dem LUNGESchen Nitrometer. Um entscheiden zu können, ob dieser Unterschied auf die Ggw. sehr beständiger Verb., welche durch die H_2SO_4 nicht angegriffen werden, oder auf eine solche von Salpetrigsäureestern, welche durch die genannte S. sofort zers. werden, zurückzuführen ist, haben Vf. versucht, Salpetrigsäureester der Cellulose darzustellen. Nach vielen vergeblichen Verss. mit Watte und anderen Celluloseformen gelang es ihnen, durch Behandeln von *Viscose* mit nitrosen Dämpfen in Ggw. von HNO_3 , D. 1,5, ein Gemisch von Salpetrigsäure- u. Salpetersäureestern zu erhalten,

aus welchem die letzteren durch Aceton, in dem sie l., die Salpetrigsäureester aber unl. sind, entfernt werden konnten. — Die Salpetrigsäureester der Cellulose besitzen im allgemeinen eine graue Farbe; sie sind in feuchtem Zustande gelatinös, in trockenem Zustande brüchig u. leicht pulverisierbar und in W., A., Ä., Aceton, Chlf. und Essigester unl. Ihr N-Gehalt beträgt im Maximum 2,5%. Sie verlieren bereits bei gewöhnlicher Temp. merklich N, rascher beim Erhitzen; die Zersetzungsprod. sind gelb, leicht zerreiblich u. stark sauer. Die Alkohole werden durch die Salpetrigsäureester mehr oder weniger rasch zu Aldehyd, bezw. zur S. oxydiert. Durch W. werden die Ester in der Kälte langsam, in der Siedehitze innerhalb 12 Stdn. völlig, durch konz. H_2SO_4 , HNO_3 u. HCl in der Kälte verseift, während Essigsäure dieselben bei 50° nur teilweise angreift. Dieses Verhalten der Essigsäure kann zum Nachweis und selbst zur Best. der Salpetrigsäureester in den aus Baumwolle dargestellten Nitrocellulosen dienen. — Aus vorstehendem ergibt sich von selbst, weshalb die Salpetrigsäureester der Cellulose im LUNGESchen Nitrometer nicht reagieren; durch das vorherige Auflösen in H_2SO_4 werden sie bereits zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 719—22. [24.10.*]) DÜSTERBEHN.

C. Piest. *Über die Viscosität von Nitrocelluloselösungen.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1215; C. 1909. II. 1090.) Für dickfl. Lsgg. eignet sich besser das Viscosimeter von COCHTUS, für Fl. von geringer Zähigkeit der ENGLERSche App. Mit steigender Nitriertemp. nimmt die Viscosität von Nitrocelluloselsgg. ab; ferner ist die Viscosität von Schießwollsgg., bei denen die Schießwolle aus stark gebleichter oder mercerisierter Baumwolle hergestellt ist, bedeutend geringer als die von Schießwollsgg. aus normal vorbereiteter Baumwolle. — 2%ig. Acetonlsgg. von chemisch beständiger und unbeständiger Nitrocellulose, ebenso 2%ig. Ätheralkohollsgg. von chemisch beständiger und unbeständiger Kollodiumwolle, mit geringen Mengen Mischsäure versetzt, ändern im allgemeinen ihre Viscosität bei 21-tägigem Stehen nicht wesentlich mehr als nicht mit Mischsäure angesäuerte Lsgg. Bei einigen Nitrocellulosen nimmt sogar die Viscosität bei Zusatz von Spuren von Mischsäure zu. Die Viscosität wird bei längerem Stehen meist nur unbedeutend geringer, gleichgültig ob mit Mischsäure angesäuert ist oder nicht. Zusatz von Eg. verringert bei 2%ig. Acetonlsgg. von beständiger Schießwolle die Viscosität nur wenig, etwas mehr bei 2%ig. Acetonlsgg. von beständiger Kollodiumwolle, am meisten bei 2%ig. Lsgg. von Kollodiumwolle in Ä.-A. — 2%ig. Ätheralkohollsgg. von Kollodiumwolle sind viscoser als 2%ig. Acetonlsgg. — Schließlich werden die zur Erreichung einer geringen Zähflüssigkeit anwendbaren Mittel besprochen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 409—13. 1. 11. Hanau. Pulverfabrik.) HÖHN.

Carl G. Schwalbe, *Über Hydrocellulose.* Die Annahme von JENTGEN (S. 1132), daß nicht verdünnte, sondern nur konz. molare SS. hydrolysierend auf Cellulose wirken, ist irrig. — Die von JENTGEN konstatierte raschere B. von *Hydrocellulose* beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Eg. ist durch die von ihm angewandte höhere Temp. bedingt. — Zur Best. der Kupferzahl ist bei schleimigen Cellulosen unbedingt Röhren erforderlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2030—31. 25/10. [29/8.] Darmstadt.) HÖHN.

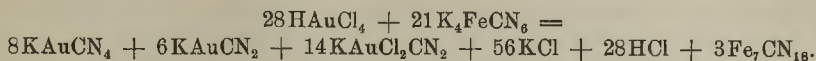
C. Bongiovanni, *Einwirkung einiger Salze von dreiwertigen Metallen auf Rhodanate.* (Vgl. S. 789.) Der Vf. zeigt, daß die Eigenschaft, mit Rhodanaten rote Lsgg. zu geben, nicht nur den Ferrisalzen zukommt, sondern auch anderen Metallsalzen, bei denen eine oxydierende Wrkg. gegenüber den Rhodanaten nicht in Betracht kommt. *Ammoniummolybdat* gibt mit Rhodanatlsgg. bei Ggw. von redu-

zierenden Mitteln (z. B. SnCl_2) eine violettrote Färbung (vgl. *Gaz. chim. ital.* **38**. II. 299; C. 1908. II. 1255), die nicht auf die B. eines persäuren Salzes zurückgeführt werden kann. Die Rk. ähnelt derjenigen zwischen FeCl_3 und KCNS ; in beiden Fällen werden die entstehenden roten Fl. durch W. zers. und durch gewisse Substanzen (Weinsäure, Oxalsäure etc.) entfärbt. — Chromhydroxyd wurde in eisenfreier HCl gel., das erhaltene Chlorid mit wenig reiner konz. HNO_3 gekocht und mit NH_3 gefällt. Das von den geringsten Fe-Spuren sorgfältig befreite, ausgewaschene Chromhydroxyd gab mit einer 4%ig. Lsg. von Rhodansäure eine violettrote Lsg., die aber weniger intensiv als die mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhaltene Färbung ist und auch sonst ganz andere Eigenschaften zeigt: es findet offenbar keine Hydrolyse statt, und mit Oxalsäure etc. wird die Lsg. nicht entfärbt. Wahrscheinlich entsteht bei der Einw. von Sulfozyansäure auf Chromhydrat ein *Chromoperoxyulfocyanat*. — Die Verb. des 3-wertigen Vanadins gleichen in ihrem Verhalten gegen KCNS den Ferrisalzen; *Vanadichlorid* gibt mit Rhodankalium eine rote Färbung, die wahrscheinlich dem Molekül $\text{V}(\text{CNS})_3$ zukommt, da das Doppelsalz $\text{X}_3\text{V}(\text{CNS})_6$ sehr wenig stabil ist. Dasselbe gilt für die Rk. zwischen VCl_3 u. Rhodannatrium, bezw. -ammonium. Die Lsgg. von *Vanadirhodanat* werden leicht hydrolysiert, wobei unter der Einw. von W. die Farbe von Rot nach Grün (Farbe der V^{IV} -Ionen) umschlägt. Oxalsäure, Natriumacetat etc. entfärben die Lsgg. von Vanadirhodanat vollständig. Eine Oxydation der Sulfozyansäure durch das VCl_3 ist deshalb unwahrscheinlich, weil das letztere im allgemeinen reduzierende Wrkg. besitzt, und weil die dem V^{IV} entsprechenden Salze sehr wenig stabil sind. (*Boll. Chim. Farm.* **49**. 789–91. Oktober. [Febr.] Modena. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

A. Ostrogovich, *Einige neue Daten über die Darstellung des Biguanids*. Die Darst. des *Biguanids* nach BAMBERGER und DIECKMANN (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**. 545; C. 92. I. 630) durch 5 Min. langes Erhitzen eines trockenen Gemisches von 5 g Dicyandiamid und 8 g Ammoniumchlorid auf 190–195° liefert eine Ausbeute von nur 21–23% der Theorie; ferner erhitzt sich das Reaktionsgemisch leicht auf 220° und darüber unter beträchtlicher Verschlechterung der Ausbeute. — Ersatz des Ammoniumchlorids durch Ammoniumjodid führt zu einer fast 45% der Theorie erreichenden Ausbeute. Man erhitzt ein völlig trockenes, feinst gepulvertes Gemisch von 5 g Dicyandiamid mit 10 g NH_4J unter Rühren 5 Min. lang auf 173°, l. mit k. W., macht die verd. und filtrierte Lsg. mit NH_3 alkal. und gibt so lange ammoniakal. Kupfersulfatlsg. in kleinen Portionen zu, bis der rosafarbene Nd. eine violettstichige Nuance annimmt. — Mit Ammoniumbromid ist die Biguanidausbeute geringer als mit Jodid, aber immer noch besser als mit NH_4Cl . (*Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti* **19**. 641–47. Juli-Sept. Bukarest. Chem. Inst. d. Faculté des Sciences.) HÖHN.

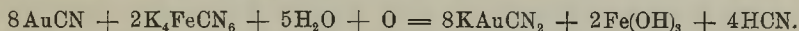
Ernst Bentel, *Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium*. Die Rk. zwischen Goldchlorid u. Ferrocyankalium ist vom Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile abhängig. Beim Vorwalten des Ferrocyankaliums entsteht eine beim längeren Stehen wieder verschwindende, durch B. von l. Berlinerblau bedingte smaragdgrüne Färbung. Die Zus. der Ndd. ist verschieden, je nachdem Überschüsse des einen oder anderen Reagens angewandt werden. Die Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam; die je nach den Mischungsverhältnissen gelb, braun, blau oder grün gefärbten Fl. gehen anfänglich glatt durch das Filter u. trüben sich im diffusen Licht erst nach längerem Stehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch direktes Sonnenlicht außerordentlich gesteigert. — Die Rk. zwischen 4 Mol. Goldchloridchlorwasserstoffsäure

und 3 Mol. Ferrocyankalium verläuft unter Abscheidung von Ferriferrocyanid anscheinend nach der Endgleichung:



Die über dem blauen Nd. bleibende farblose Lsg. reagiert jedoch mit beiden Agenzien weiter. Mit HAuCl_4 entsteht rasch ein gelber Nd. von Goldcyanür, mit Ferrocyankalium nach längerer Zeit Ferriferrocyanid. — Ferricyanalkium gibt mit Goldchlorwasserstoffsäure eine orangefarbene, allmählich dunkler rotbraun werdende Fl., die schließlich unter Entfärbung einen blauen Nd. abscheidet. (Monatshefte f. Chemie **31**. 871—81. 24/9. [9/6.*].) HÖHN.

Ernst Beutel, *Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Goldcyanür u. Goldhydroxyd lösen sich in wss. Lsgg. von Ferrocyankalium unter B. von Kaliumgoldcyaniden langsam auf. Die durch Zerspaltung des Ferrocyanions freigewordenen Ferroionen gehen unter dem Einfluß des Sauerstoffs in Ferriionen über, bilden jedoch im Gegensatz zu dem früher untersuchten Prozeß (s. o.) ausschließlich Ferrihydroxyd. — Bei 10-stdg. Kochen von Goldcyanür mit verd. Ferrocyanalkiumlsg. am Rückfluß unter Durchleiten von O verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Beim Erhitzen von *Knallgold* mit verd. Ferrocyanalkiumlsg. entsteht ein grüner, schließlich in reines Eisenhydroxyd übergehender Nd., während sich das gesamte Au als Kaliumgoldcyanid in der schwach alkal. Lsg. befindet. (Monatshefte f. Chemie **31**. 883—86. 24/9. [9/6.*].) HÖHN.

Ernst Beutel, *Über die Löslichkeit feinverteilten Goldes in Ferrocyanalkiumlösungen*. (Vgl. die vorsteh. Ref.) Feinverteiltes metallisches Gold löst sich bereits bei gewöhnlicher Temp. in Ferrocyanalkiumlsgg. vollständig auf. Die Lsg. erfolgt selbst bei Siedetemp. sehr langsam und führt unter Zerspaltung des komplexen Ferrocyanions zunächst zur B. von Kaliumaurocyanid; das durch die Spaltung entstehende Ferroion wird durch den Luftsauerstoff oxydiert und bildet eine der in Lsg. gegangenen Goldmenge entsprechende Menge Eisenhydroxyd. Die Lsg. erhält eine deutlich alkal. Rk. (Monatshefte f. Chemie **31**. 887—90. 24/9. [9/6.*].) HÖHN.

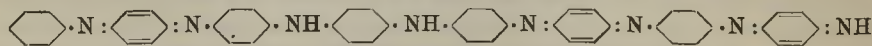
G. Ponzio, *Über die Substituierbarkeit der Nitrogruppe*. (Vergl. S. 641.) In Benzolderivaten wird bekanntlich die Nitrogruppe, die sich in o-Stellung zu einer anderen negativen Gruppe findet, durch andere Gruppen, wie NH_2 , NHC_6H_5 etc., leicht ersetzt. Analog verhalten sich die in ihrer Konstitution von derartigen Nitroderivaten so verschiedenen *Nitrohydrazone* der *Arylnitroformaldehyde*, $\text{RC}(\text{NO}_2): \text{NNHArNO}_2$, die, wie bereits berichtet, mit NH_3 Hydrazidine, $\text{RC}(\text{NH}_2): \text{NNHArNO}_2$, und mit Anilin die entsprechenden Phenylderivate, $\text{RC}(\text{NHC}_6\text{H}_5): \text{NNHArNO}_2$, ergeben. Die am aliphatischen C-Atom gebundene Nitrogruppe der Nitrohydrazone der Arylnitroformaldehyde wird also ebenso substituiert, wie die NO_2 -Gruppe von Benzolderivaten, die sich in o-Stellung zu einer anderen negativen Gruppe findet. Die Stellung der NO_2 -Gruppe im Benzolring des Hydrazonrestes hat auf den Gang der Rk. mit NH_3 nur wenig Einfluß; die o-Derivate reagieren etwas langsamer als die p-Derivate. Befindet sich die an den aliphatischen C gebundene Nitrogruppe allein im Molekül, wie z. B. bei einfachen Hydrazonen, so wird sie nicht substituiert. Das Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2): \text{NNHC}_6\text{H}_5$, reagiert nicht mit alkoh. NH_3 , ebensowenig das Phenylhydrazon des m-Nitrophenyl-

nitroformaldehyds, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)(\text{NNHC}_6\text{H}_5)$. In anderer Hinsicht, wie z. B. gegen NaOH und NaOCH_3 zeigen die *o*-Nitroderivate des Benzols und die Nitrohydrazone der Arylnitroformaldehyde kein analoges Verhalten. Dargestellt wurden a) *Benzenylphenyl-p-nitrophenylhydrazidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5): \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, braune, grünreflektierende Nadeln (aus Bzl.), F. 180—181°, wl. in k. Bzl., A., Chlf., Ä., unl. in Lg., durch Erhitzen des *p*-Nitrophenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2): \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, in wenig absolutem A. mit Anilin, b) *Benzenylphenyl-o-chlor-p-nitrophenylhydrazidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)[\text{Cl}(\text{NO}_2)]$, rote Nadeln (aus Lg.), F. 162°, l. in k. Ä., w. Bzl., swl. in k. A. und Lg., durch Erhitzen von *o*-Chlor-*p*-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)[\text{Cl}(\text{NO}_2)]$ mit absolutem A. und Anilin. (Gazz. chim. ital. 40. II. 153—57. 13/10. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

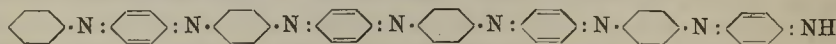
Richard Willstätter und Carl Cramer, *Über Anilinschwarz IV. (XXIV. Mitteilung über Chinoides; XXIII. vgl. WILLSTÄTTER, MAJIMA, S. 1290.) III. vgl. WILLSTÄTTER, DOROGI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4118; C. 1909. II. 2075.* Die beiden Oxydationsstufen, das dreifach chinoides Anilinschwarz, $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_8$, und das vierfach chinoides Anilinschwarz, $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_8$, welche man kurz als *Anilin- und Oxydationsschwarz* bezeichnen kann, unterscheiden sich im Verhalten gegen HCl. Die vierfach chinoiden Verb. addieren 1 Mol. HCl im Kern, die dreifach chinoiden nicht. Die Richtigkeit dieser Theorie wurde durch die Reduktion der verschiedenen Stufen u. Sorten von Anilinschwarz geprüft. Die Reduktion geschah mit *Phenylhydrazin* nach einer Methode, die zur quantitativen Best. von Chinon- und Azogruppen ausgearbeitet und an einfacheren Beispielen (Stilbenchinon, Chinonazin, *p*-Azoanilin, Carboxäthoxyazobenzol, Chinon- und α -Naphthochinoncarboxäthylphenylhydrazon und α -Naphthochinoncarbonamidphenylhydrazon) erprobt wurde. Es wird mit dem Cabamat des Phenylhydrazins in einer CO_2 -Atmosphäre bei einer bestimmten Temp. reduziert und der entbundene N gemessen (vgl. auch CLAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 889; CLAUER und SCHEWITZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4280; C. 1901. I. 1118; 1903. I. 301).

Bei allen Verb. der Anilinschwarzgruppe erfolgt die Reduktion in scharf getrennten Phasen. Bei dreifach chinoidem Schwarz (Bichromatschwarz) beobachtet man den ersten Schritt der Reduktion durch Phenylhydrazincabamat bei 30—45°, bei etwa 80° eine zweite und bei über 120° eine dritte Phase. Die dunkelblaue Base geht in ein hellblaues, dann in ein graues, endlich in ein farbloses Produkt über. Die Leukobase wird durch den O der Luft in Ggw. von wenig Ferrosalz in ein dreifach chinoides Schwarz zurückverwandelt, welches in seinem Verhalten bei der Reduktion mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt. Das vierfach chinoides Oxydationsschwarz verhält sich ähnlich, nur lassen sich hier vier Stufen der Reduktion festhalten. Alle Präparate, auch die hydrolysierten Anilinschwarzstufen verbrauchen in der ersten Phase der Reduktion 1 Mol. H, berechnet für das Mol. mit 48 C. Dieser H-Verbrauch in der ersten Stufe ist eine Best. des Mol.-Gew. auf chemischem Wege, welche das Ergebnis der früheren Mol.-Gew.-Best. bestätigt.

I.



II.



Alle Resultate dürfen daher auf das Molekül mit 48 Atomen C bezogen werden. Dreifach chinoides Schwarz und sein hydrolysiertes Derivat verbrauchen 6 Atome,

vierfach chinoides Oxydationsschwarz 8 Atome H. Daraus folgt, daß diese Stufen von Schwarz drei und vier chinoide Kerne enthalten (vgl. I. und II.) Die Formel von BUCHERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3412; C. 1907. II. 1425) bietet keine Möglichkeit, das Molekül C_{48} mit vier chinoiden Kernen darzustellen.

Auch die Annahme findet Bestätigung, daß bei der Einw. von Mineralsäure und beim Überoxydieren O durch Hydrolyse der endständigen Iminogruppe in das Anilinschwarz eintritt. Hydrolysiertes Anilin- und Oxydationsschwarz verbrauchen bei der Reduktion genau so viel H, als die O-freien Farbstoffe, aus denen sie gebildet sind. Wie die Chinone weniger reaktionsfähig sind, als die Chinonimine, so sind die hydrolysierten Schwarzpräparate viel widerstandsfähiger gegen das Reduktionsmittel als die O-freien. Das vierfach chinoide, hydrolysierte Schwarz ist am schwersten zu reduzieren; noch über 150° , wo die beginnende Selbstreduktion des Phenylhydrazins die quantitative Beobachtung der Reduktion vereitelt, ist es erst zur zweifach chinoiden Stufe reduziert. — Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate ein und derselben Stufe von Oxydationsschwarz zeigen merkwürdige Unterschiede. GREENSches Schwarz, gewonnen durch Oxydation von Anilinsalz bei Ggw. von Kupfervitriol u. Phenylendiamin mit Luftsauerstoff, wird weit leichter reduziert als vierfach chinoides Chloratschwarz. Wahrscheinlich enthält das nach GREEN dargestellte Oxydationsschwarz eine kleine Beimischung, welche katalytisch die Reduktion beeinflusst. Dieser Einfluß ist so bedeutend, daß es sogar mit einer Spur von GREENSchem Schwarz gelingt, die Reduktion bei anderen Sorten von Schwarz zu katalysieren. Auf diese Weise kann man die Reduktionstemp. wesentlich erniedrigen und auch die an sich nach der Methode nicht reduzierbaren Farbstoffpräparate glatt reduzieren (*katalysierte Reduktion*). Das macht verständlich, warum sich die verschiedenen Präparate von Anilinschwarz zu Beginn der Reduktion, manche auch bis zum Ende ungleich verhalten, obwohl sie durch die Reduktion identisch werden sollten.

Im experimentellen Teil wird die Methode der quantitativen Best. von chinoiden u. Azogruppen mit Phenylhydrazincarbamat, sowie ihre Anwendung zur Reduktion von Anilinschwarz ausführlich beschrieben, worüber auf das Original verwiesen sei. — *Carbamat des Phenylhydrazins (phenylcarbaminsaures Phenylhydrazin)*; ist an der Luft zersetzlich, hält sich jedoch wochenlang im gut verschlossenen, mit CO_2 gefüllten Gefäß, wenn man jedesmal nach dem Öffnen der Flasche die Luft wieder verdrängt; sintert u. schm. bei etwa 78° unter CO_2 -Entw. Es ist schon bei Temp. unter seinem F. (z. B. $35-40^{\circ}$) verwendbar, da es im Gemisch mit festen Stoffen reduzierend zu wirken vermag. — Die *Selbstzers. des Phenylhydrazins* beginnt im allgemeinen bei 160° in erheblichem Maße. In manchen Fällen scheint sie katalytisch beschleunigt zu werden, z. B. beim Erhitzen mit Aminophenol auf 150° ; Azophenol, welches bei 250° Aminophenol bildet, kann daher nicht nach dieser Methode bestimmt werden. In kleinem und konstantem Maße scheint sich Phenylhydrazin auch schon zwischen 100 u. 150° unter N-Entw. zu zers. Für Verss. über 100° wird daher eine Korrektur angebracht. Der gefun-

dene N wird in Gewichtsprozenten der angewandten Substanz $\left(\frac{\text{Stickstoff in g.} \cdot 100}{\text{Substanz in g.}} \right)$

angegeben und diese Zahl als „Stickstoffzahl“ bezeichnet. — Eine besonders nützliche Anwendung findet diese Methode zur Beobachtung stufenweiser Reduktion. Manche Chinone geben mit Phenylhydrazin in einer ersten Phase Chinhydrone, gewisse N-haltige chinoide Verb. liefern zuerst Azokörper, andere Hydrazoverbb., dann deren Spaltungsprodd. In mehrfach chinoiden Verb. läßt sich ein chinoider Kern nach dem anderen quantitativ bestimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2976—88. 12/11. [22/10.] Chem. Lab. Schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

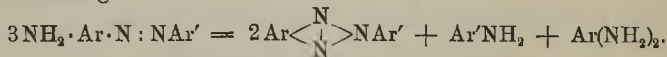
Theodor St. Warmis, *Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Monoisoamylanilin und Diisoamylanilin*. Nach A. C. CHRISTOMANO (Atti del VI. Congr. intern. di chim. applic. Terzo Volume 64) soll aus Diisoamylanilin und Phenylsenföl ein symmetrisch diphenylierter und dialkylierter Thioharnstoff, $\text{SC}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$, entstehen. Der Vf. hat einen Körper von den gleichen Eigenschaften auf die gleiche Weise erhalten, betrachtet ihn jedoch nicht als einen Diisoamylidiphenylthioharnstoff, sondern als einen *Diphenylmonoisoamylthioharnstoff*, $\text{SC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11}))$. Die Substanz ist in Alkali fast unl. und wird durch sd. konz. HCl in Phenylsenföl und Monoisoamylanilin zerlegt. Mit Anilin erwärmt, liefert sie Diphenylthioharnstoff und Monoisoamylanilin. In quantitativer Weise entsteht der trisubstituierte Thioharnstoff aus Monoisoamylanilin und Phenylsenföl. Er entsteht auch aus Isoamylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin. — Mit einigen Tropfen Benzophenonchlorid vorsichtig über freier Flamme erwärmt, färbt sich die Fl. rot u. die Schmelze l. sich rot in Bzl. oder Chlf. Die blaue Farbe von Schmelze und Lsg., welche TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2482; C. 1902. II. 443) bei Verbb. mit *Benzophenonchlorid* beobachtet hat, welche die Gruppen NH_2 oder NH in unmittelbarer Nähe einer Thiocarbonylgruppe CS enthalten, bleibt bei sämtlichen trisubstituierten Thioharnstoffen aus. — Ein von Monoisoamylanilin freies Diisoamylanilin gibt beim Erwärmen mit Phenylsenföl nicht mehr den trisubstituierten Thioharnstoff. Gibt man zur Mischung jedoch 1% Monoisoamylanilin, so tritt seine B. wieder ein. Er verdankt seine Entstehung also nur dem Monoisoamylanilin, welches als Verunreinigung des Diisoamylanilins angesehen werden muß.

Diphenylmonoisoamylthioharnstoff, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$; große, farblose Nadeln (aus absol. A.); F. 107,5°; sublimiert bei etwa 240–250°; ll. in Bzl. und Ä., unl. in Alkalien und W. — *Diphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$; farblose, glänzende Blätter (aus absol. A.); F. 151°; sublimiert bei etwa 210°; färbt sich beim Schm. mit Benzophenonchlorid intensiv blau, die Schmelze löst sich in Bzl. mit blauer Farbe (*Nachweis von Spuren von Diphenylthioharnstoff*).

Über die Best. des Schwefels in Nichteletrolyten durch ein Schmelzverfahren. Der Vf. benutzt ein Gemisch von Natriumsuperoxyd u. schwefelsäurefreiem Kaliumhydroxyd. Man mischt in einem geräumigen Silbertiegel 0,2–0,4 g feingepulverte Substanz mit einer Mischung von 10 g KOH u. 5 g Na_2O_2 , erwärmt bei bedecktem Tiegel im Trockenschrank (75–85°, nicht darüber). Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, erhitzt man mit einer kleinen Flamme, bis die M. dünnflüssig geworden ist, hält sie einige Zeit so, nimmt mit W. auf, filtriert und oxydiert mit Brom-Salzsäure. Dauer der Best. 2 Stdn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2972–76. 12/11. [3/10.]; Chem.-Ztg. 34. 1285–86. 6/12. Privatlab. Athen.)

BLOCH.

G. Charrier, *Einwirkung der Wärme auf die o-Aminoazoverbindungen*. Diesen Verb. schreibt man die tautomeren Formeln $\text{NH}_2 \cdot \text{Ar} : \text{NNAr}'$, bezw. $\text{NH} : \text{Ar} : \text{NNHAr}'$ zu. Für erstere Formel spricht das Verhalten der o-Aminoazoverbb. beim Erhitzen auf 300°, wobei sie sich in *Triazol*, primäres *Amin* u. *o-Diamin* zersetzen nach der Gleichung:



So liefert *Toluazo-p-toluidin*, $(\text{CH}_3)_1(\text{NH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_3[\text{N} : \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_1]_2$, in fast stürmisch verlaufender Rk. a) *p-Toluidin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$, F. 45°, Kp. 198°, identifiziert durch das Acet-p-toluid, F. 153°, b) *3,4-Toluylendiamin*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, F. 87–88°, Kp. 265°, nach NOELTING u. WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 81) in das Äthenylderivat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$, F. 202–203°, übergeführt, u. c) das *p-Toluylen-N-p-tolyltriazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$, Krystalle (aus A.), F. 125–126°, bereits von ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3143) be-

schrieben. Analog liefert *Benzolazo-β-naphthylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)(N:NC_6H_5)$ bei 300° a) *Anilin*, C_6H_7N , b) *1,2-Naphthylendiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, F. 95°, identifiziert durch sein Sulfat, $(C_{10}H_6N_2H_4)_2H_2SO_4$, und sein Diacetylprod., $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 324°, und c) *Naphthylen-N-phenyltriazol*, $C_{16}H_{11}N_3$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 107,5—108°, ebenfalls schon von ZINCKE erwähnt. Das durch Einw. von p-Tolyldiazoniumchlorid auf eine alkoh. Lsg. von β-Naphthylamin gewonnene *Toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)(N:NC_6H_4CH_3)$, rote Nadeln (aus A.), F. 113°, wl. in Lg., ll. in Ä., Chlf., CS₂; l. in konz. H₂SO₄ mit Rotfärbung. Liefert bei 300° *p-Toluidin*, C_7H_9N , *1,2-Naphthylendiamin*, als Sulfat, $(C_{10}H_6N_2H_4)_2H_2SO_4$, analysiert, und das bisher unbekannte *Naphthylen-N-p-tolyltriazol*, $C_{17}H_{13}N_3$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 148—149°, l. in Lg., weniger l. in A., ll. in Essigsäure, Bzl. und CS₂; l. in konz. H₂SO₄ mit braungrüner Färbung, aus dieser Lsg. durch W. wieder unverändert ausfällbar. Widersteht der Einw. von Zinnchlorür und HCl; wird von Na + A. kaum reduziert. (Gazz. chim. ital. 40. II. 132—38. 13/10. 1910. [Dez. 1909.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTHE-Cöthen.

Fr. Fichter und Walter Tamm, *Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride*. Die früheren Verss. (vgl. FICHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4308; C. 1910. I. 96) wurden auf α- und β-Naphthalinsulfochlorid, m-Benzoldisulfochlorid, p-Anisolsulfochlorid, m-Nitrobenzolsulfochlorid u. p-Dimethylanilinsulfochlorid ausgedehnt, in allen Fällen mit positivem Ergebnis. Neben den Mercaptanen wurden in der Regel noch die *Sulfensäuren* erhalten und als Diarylsulfonhydroxylamine charakterisiert.

α-Naphthalinsulfochlorid. Kathode war ein Bleistab in einer Tonzelle; die Anode war eine in $\frac{2}{1}$ -n. wss. H₂SO₄ tauchende Bleirohrschlange; Temp. im Kathodenraum höchstens 25°; Kathodenfl. war eine Lsg., bezw. Suspension von Naphthalinsulfochlorid in $\frac{0}{1}$ -n. alkoh. H₂SO₄ (1 g Naphthalinsulfochlorid l. sich in 5,5 g absolutem A. bei 18°); Stromdichte an der Kathode 0,06 Amp./qcm; 1,6-faches der berechneten Strommenge. Die Kathodenfl. besteht dann aus einer Mischung von α-Thionaphthol mit α-Naphthyldisulfid. Das ammoniakal. Filtrat enthält nach Oxydation des Thionaphthols zum Disulfid α-Naphthalinsulfinsäure, welche mit NaNO₂ und H₂SO₄ in *Di-α-naphthylsulfonhydroxylamin*, $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$, übergeht; Krystalle (aus Methylalkohol); zers. sich bei 120—130° unter Gasentw.; ll. in A. mit tiefgelber Farbe, ll. in Eg., wl. in Bzl., unl. in Ä., ll. in Alkalien; wandelt sich beim Erhitzen der Lsgg. in das in Alkalien unl. Tri-α-naphthylsulfonamid um. — *β-Naphthalinsulfochlorid*; l. in 9,5 Tln. absol. A. bei 18°. — *β-Naphthylsulfid*; Krystalle (aus A. und Bzl.); F. 139°. — *Di-β-naphthylsulfonhydroxylamin*; fast weiße Krystalle (aus verd. A.); Zersetzungspunkt 134°; sll. in Methylalkohol und Eg., l. in Bzl., unl. in Ä., l. in verd. Alkalien. — *m-Benzoldisulfochlorid*; Prodd. der Rk. sind Dithioresorcin, Benzol-m-disulfinsäure und das unl. Oxydationsprod. des Dithioresorcins. Die Benzol-m-disulfinsäure (Ausbeute 50%) liefert mit NaNO₂ u. H₂SO₄ bimolekulares *m-Phenylendisulfonhydroxylamin*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_2 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \\ SO_2 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$; weiße, körnige Krystalle (aus verd. A.); zers. sich bei etwa 212° unter Gasentw.; sll. in Methylalkohol und Aceton, unl. in W., Ä., Bzl. — *p-Anisolsulfochlorid*; glänzende, flache Tafeln (aus Bzl.); F. 42—43°. — *p-Anisylsulfid*; Nadeln (aus A.); F. 44—45°. — *Di-p-methoxyphenylsulfonhydroxylamin*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$; feine, weiße Nadeln (aus verd. A.); F. 120° unter Zers.; ll. in Alkalien, wl. in Bzl. und Ä.; zers. sich besonders in unreinem Zustand unter B. einer in Alkali unl. Verb. — *m-Nitrobenzolsulfochlorid*; hier verläuft die elektrolytische Reduktion in $\frac{9}{1}$ -n. alkoh. H₂SO₄ mit 0,4 Amp./qcm besonders bequem. Die Kathodenfl. riecht champignonähnlich und ist getrübt durch weißes, krystallinisches, wl. Sulfat des

Di-m-aminophenyldisulfids; die freie Base hat F. 59—60°. — *p-Dimethylanilinsulfoclorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$; entsteht aus *p*-dimethylanilinsulfosaurem Na mit PCl_5 und überschüssigem Anilin; wird durch verd. NaOH aus einem Gemisch von Aniliden extrahiert; weißes Krystallpulver (aus A.); F. 176°; ll. in Aceton und Chlf., unl. in Ä.; gibt bei der Elektrolyse in alkoholfreiem Essigester bei möglichst niedriger Temp. *p*-Dimethylanilinsulfosäureester, daneben *p*-Dimethylaminothiophenol, welches durch Luft in Dithiodimethylanilin vom F. 118° übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3032—39. 12/11. [28/10.] Anorg. Abt. Chem. Anstalt Basel.) BLOCH.

R. Ciusa und A. Bernardi, *Über die Verbindungen von Phenylhydrazin mit Phenolen*. Phenylhydrazin u. Phenol liefern Erstarrungstemp., die, graphisch dargestellt, eine Kurve mit einem Minimum bei 18,06°, dem eutektischen Punkt des Systems Phenol und Verb. zwischen Phenol u. Phenylhydrazin, u. einem Maximum bei etwa 42° (50 Mol. Phenol und 50 Mol. Phenylhydrazin) ergeben würden. In der Tat schieden sich aus einem innigen Gemisch von geschmolzenem Phenol und geschmolzenem Phenylhydrazin beim Abkühlen weiße Krystalle ab, die, aus PAe., Kp. 40—60°, umkrystallisiert, der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, entsprachen; weiße Nadelchen, F. 42°, l. in allen organischen Solvenzien, unl. in W., in Bzl. stark dissoziiert. Analog wurde aus Phenylhydrazin u. *m*-Kresol die Verb. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHNH}_2$, erhalten; lange, dünne Nadelchen (aus PAe., Kp. 40—60°), F. 36—37°, zl. in k., organischen Solvenzien, wl. in k. PAe., unl. in W., in Bzl. stark dissoziiert. Die entsprechende *p*-Kresolverb., $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, F. 26°, ließ sich nur schwer, die *o*-Kresolverb. überhaupt nicht krystallinisch erhalten. Das entsprechende α -Naphtholat, F. 26°, ist sehr unbeständig, das β -Naphtholat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, weiße Schuppen (aus Bzl. durch PAe.), F. 62—63°, in Bzl. stark dissoziiert. Aus Brenzcatechin (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.) wurde eine entsprechende Verb., weiße, lange Nadeln (aus wenig Bzl.), F. 63°, entgegen H. VON LIEBIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 108; C. 1905. II. 1024) erhalten. (Gazz. chim. ital. 40. II. 158 bis 162. 13/10. [5/2.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

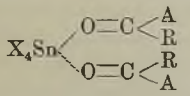
A. Mailhe und Murat, *Reduktion der Nitroderivate durch schwammiges Kupfer*. (Vgl. BOUGAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 145; C. 1909. I. 1081.) Versetzt man eine Lsg. von 2—3 g CuSO_4 in der Hitze mit 10 g Natriumhypophosphit, so fällt schwammiges Cu aus, welches in diesem Zustande in Ggw. von NaH_2PO_2 , W. regelmäßig unter Entw. von H zers. Mit Hilfe dieses nascierenden H lassen sich Nitroverb. leicht zu den entsprechenden Aminoverbb. reduzieren. Man bringt in einen Kolben etwa 10 g schwammiges Cu u. die zu reduzierende Substanz, gel. in W. oder in A., wenn sie in W. wl. ist, und setzt auf den Kolben einen Rückflußkühler u. einen Tropftrichter. Durch letzteren läßt man in regelmäßigem Tempo eine konz. NaH_2PO_2 -Lsg. in den Kolben tropfen. Die angegebene Menge Cu reicht für eine tagelange H-Entw. aus. Reduziert wurden auf diese Weise: Nitromethan, Nitroäthan, Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol, *o*-Chlor-, *m*- und *p*-Bromnitrobenzol, Nitronaphthalin, *o*- und *p*-Nitrophenol, *o*-Dinitrobenzol und Dinitrophenol. — Die Reduktion ist in allen Fällen eine vollständige, wenn die H-Entw. lange genug fortgesetzt wird. Die Ggw. von Halogen oder Hydroxyl stört die Rk. in keiner Weise. Geeignet ist die Methode besonders zur Darst. der Aminophenole. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 952—56. 5/11.) DÜSTERBEHN.

P. Pfeiffer, *Additionsprodukte von Zinnhalogeniden an Carbonylverbindungen*. I. Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen. (Experimentell bearbeitet von O. Halperin, E. Pros und V. Schwarzkopf.) Zur Aufklärung der Konstitution der farbigen Metallsalz- und Säureadditionsprodd. organischer Verb. und damit

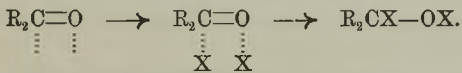
auch der Natur der Halochromieerscheinungen unternimmt Vf. eine systematische Unters. möglichst einfach konstituierter Verbb. auf ihre Additionsfähigkeit hin. Als organische Komponenten wurden speziell Carbonylverbb. gewählt, da es sich bei Halochromieerscheinungen meist um Rkk. solcher handelt; als anorganische Komponenten dienten SnCl₄ und SnBr₄.

Darst. und Eigenschaften der Additionsprodd. Es wurden Aldehyde, Ketone, Säuren, Säurechloride, Ester und Amide untersucht, und zwar Benzoyl- und Cinnamoylverbb. u. einige ihrer Substitutionsprodd. Die Komponenten wurden meist in Ä., Bzl. oder Chlf. zusammengebracht. Mit Ausnahme der Säurechloride ließen sich sämtliche anderen Carbonylverbb. leicht mit Zinnhalogeniden vereinigen. Alle hier untersuchten Additionsprodd. enthalten die Komponenten in dem Verhältnis 1 Mol. Zinnhalogenid : 2 Mol. Carbonylverb. und sind farblos oder fast farblos. Die Additionsprodd. der Aldehyde und Ketone sind leicht zersetzlich, die der Säureamide recht beständig.

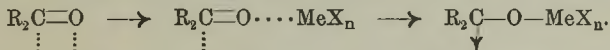
Konstitution der Additionsprodd. Die Verbb. sind offenbar Anlagerungsverbb. des sechswertigen Zinns, in denen das Carbonyl koordinativ einwertig auftritt. Sie besitzen danach nebenstehende Konstitution. Diese Formeln lassen sich leicht auf zahlreiche analoge Körper übertragen. Vor allem hat man sich die Konstitution der farbigen Additionsprodd. von Metallsalzen und Säuren an Dibenzalacetone, Dicinnamylidenacetone, Chinone etc. ähnlich vorzustellen.



Theorie der Halochromieerscheinungen. Die Betrachtungen sollen auf solche ungesättigte Verbb. beschränkt werden, welche Lückensysteme enthalten, und beschäftigen sich dann mit der Beantwortung folgender Frage: Wodurch wird es bedingt, daß die valenzmäßige Absättigung eines Lückensystems die eventuell vorhandene Farbe zum Verschwinden bringt, die B. einer Molekularaddition aber Farbe erzeugt, bezw. verstärkt? Bei der valenzmäßigen Absättigung eines Lückensystems nach THIELE findet die Bindung der hinzutretenden Atome oder Radikale zunächst mit den Partialvalenzen u. in zweiter Phase mit den ganzen Valenzen statt:



Das Verschwinden der Farbe erklärt sich hierbei aus dem Verschwinden des ungesättigten Zustandes. Wesentlich abweichend hiervon verläuft die Absättigung der Valenzen bei der B. von Molekularadditionen. Da sich nach der obigen Annahme der Addend nur an das Sauerstoffatom des Carbonyls bindet, wird nur hier die Restaffinität abgesättigt, worauf dann, nach den meist sehr erheblichen Wärmetönungen zu schließen, ein bestimmter, von Fall zu Fall wechselnder Betrag der Sauerstoffaffinität verbraucht wird. Dann muß aber das C-Atom der CO-Lücke einen mehr oder weniger stark ausgeprägten, ungesättigten Charakter annehmen, d. h. sich bis zu einem gewissen Grade dem dreiwertigen Zustand nähern.



Die Ursache der Halochromieerscheinungen beruht demnach auf der Herausbildung stark ungesättigter Einzelkohlenstoffatome, in Analogie mit der Tatsache, daß die Farbe der meisten rein organischen Verbb. durch den ungesättigten Charakter der chromophoren Gruppen bedingt wird. Das ungesättigte Einzelkohlenstoffatom ist als eine spezielle chromophore Gruppe zu betrachten. Die B. farbiger Additionsprodd. ist demnach zu erwarten, wenn einerseits der Addend große Haftintensität zum Sauerstoff besitzt, also relativ viel Affinität für sich be-

anspricht, andererseits die organische Komponente von vornherein stark ungesättigt ist. Dies erklärt die verschiedene farbgebende Wrkg. verschiedener Addenden, sowie die Tatsache, daß in der Benzoyl- und Cinnamylreihe im allgemeinen noch keine farbigen Molekülverb. existieren, daß aber bei den stark ungesättigten Verb. der Dibenzalacetoneihe ausgesprochene Halochromieerscheinungen auftreten. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß man auch die katalytische Wrkg. der Metallsalze und SS. in vielen Fällen auf die B. von Molekülverb. zurückführen kann.

Experimenteller Teil. Aldehydadditionen. *Dibenzaldehydzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$. Farbloser, krystallinischer Nd. beim Zusammengeben der Komponenten in Bzl. oder Chlf., F. 187—189°. Über PCl_5 haltbar; zll. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl. Farblose Krystalle aus Lg. Wird von W. sofort zers. — *Dibenzaldehydzinntetrabromid*, $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$. Krystallinischer Nd. in Bzl.; F. 127—128°; l. in Bzl., Chlf., A., Ä. Von W. sofort zers. — *Difurfurolozinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CHO}$. Hellgelber, krystallinischer Nd. in Bzl. Sehr unbeständig; zll. in A., Ä., Chlf., swl. in Bzl. — *Dizimtaldehydzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Farbloser, krystallinischer Nd. aus Bzl.; F. ca. 225—230°; zll. in Chlf. und absol. A., wl. in Bzl. und Ä. Der *Zimtaldehyd* muß zu diesem Zweck über das Nitrat gereinigt werden. — *Dizimtaldehydzinntetrabromid*, $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Fast farbloser, krystallinischer Nd. in Bzl.; F. ca. 195°; zll. in A., Chlf. u. h. Bzl. — *Di-p-oxybenzaldehydzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$. Farblose Blättchen aus Bzl.; F. 185° zu einer roten Fl.; l. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl. — *Di-p-oxybenzaldehydzinntetrabromid*, $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$. Schwach gelbliche Nadeln aus Bzl.; F. 154° zu einer schwach rosa gefärbten Fl.; l. in Ä., A., Chlf., zwl. in Bzl. — *Di-p-methoxybenzaldehydzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHO}$. Farblose Blättchen aus Bzl.; F. gegen 158°; ll. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl.

Ketonadditionen. *Diacetophenonzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Fast farblose Krystalle aus Bzl., sehr zersetzlich; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl.; F. ca. 131—133°. — *Dibenzalacetonzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Hellgelbe Krystalle in Bzl. oder Chlf., sehr unbeständig; F. 120° unter Tiefrotfärbung; zll. in Ä., A. und Chlf., swl. in k. Bzl.

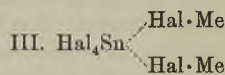
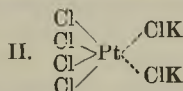
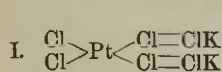
Esteraddition. *Dibenzoesäureesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Farblose Blättchen, sehr zersetzlich; F. ca. 40°; ll. in A., Ä., Bzl. — *Di-o-toluylsäureesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Weiße Nadeln. Zerfließlich; zll. in A., Ä., Bzl. — *Dizimtsäureesterzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Farbloses, krystallinisches Pulver. Zerfließlich. F. ca. 134° nach vorherigem Erweichen; zll. in A. und h. Bzl. — *Disalicylsäuremethylesterzinntetrabromidhydrat*, $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{COOCH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle. F. 67—68°; zll. in Ä., A. Wird von W. zers. Die wasserfreie Verb. scheint fl. zu sein.

Säureadditionen. *Dibenzoesäurezinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$. Farblose Kryställchen aus Bzl. Sintert gegen 50°. F. 90°; zll. in Ä., A. und Chlf. — *Dizimtsäurezinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Farblose Kryställchen aus Bzl. F. 85—112°; zll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zers. sich an der Luft.

Amidadditionen. *Dibenzamidzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH}_2$. Farblose Blättchen oder Nadeln aus h. Bzl. F. 227°; zll. in A., wl. in Bzl., Chlf., Ä. Wird von W. zers. — *Dizimtamidzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CONH}_2$. Farbloses, krystallinisches Pulver aus h. Chf. F. 238—239°; l. in h. A., swl. in Ä., Chlf., Bzl. Von W. zers. — *Disalicylamidzinntetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CONH}_2$. Farblose, krystallinische M. aus Chlf. F. ca. 205° nach vorheriger Sinterung; zll. in A., Ä. und h. Chlf., wl. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 376. 285—310. 9/11. [5/9.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Theorie der Doppelsalze*. (Experimentell bearbeitet von **B. Friedmann** und **H. ReKate**.) Über die Konstitution der Halogendoppelsalze existieren hauptsächlich zwei Theorien. Nach den älteren von **BLOMSTRAND** und **REMSEN** sind es Verb. des dreiwertigen Halogens (I.) während nach der koordinations-theoretischen Auffassung von **WERNER** koordinative Verb. zwischen dem Metallatom des einen Halogenids und dem (zweiwertigen) Halogenatom des zweiten Halogenids (II.) vorliegen, in denen das negativere Metallatom als Anlagerungszentrum dient. Für die sogenannten „Komplexsalze“ konnte zwischen diesen Formeln im Sinne der Koordinationslehre entschieden werden, während für die eigentlichen Doppelsalze die experimentelle Grundlage bisher noch fehlte. Diese Lücke soll die vorliegende Arbeit ausfüllen. Die experimentelle Entscheidung



zwischen beiden Theorien ist nach folgender Überlegung möglich: Gelingt es, an eine Reihe von Schwermetallhalogeniden, die alle dem gleichen Typus MeA_n entsprechen, aber eine wechselnde Zahl von Halogenatomen besitzen, Alkalihalogenide oder analoge Verb. zu addieren, so muß die Zahl der aufgenommenen Moleküle nach der **BLOMSTRAND-REMSEN**schen Theorie eine Funktion der im Schwermetallhalogenid vorhandenen Halogenatome, nach der **WERNER**schen Anschauung hingegen unabhängig hiervon, also konstant sein. Als experimentelles Material dienen die Tetrahalogenide des Zinns und die Reihe alkylierter u. phenylierter Zinnverb. RSnX_3 , R_2SnX_2 , R_3SnX und R_4Sn , die zum Teil in gut kristallisierte Doppelsalze übergeführt werden können. Die Doppelsalze der Zinntetrahalogenide entsprechen fast ausnahmslos den Formeln $\text{SnHal}_4 \cdot 2\text{HalMe}$. Analog zusammengesetzt sind die Pyridinium- und Chinoliniumsalze beider Reihen $\text{SnHal}_4 \cdot 2\text{HalHPy}$ und $\text{SnHal}_4 \cdot 2\text{HalHCh}$. Auch bei den Alkylzinnverb. sind die Pyridinium- und Chinoliniumsalze besonders leicht darstellbar und kristallisieren gut. Dasselbe gilt für die Dialkylzinnhalogenide, während von den Trialkylzinnhalogeniden keine Doppelsalze mehr erhalten wurden. Es wurde daher auch die Doppelsalzbildung der phenylierten Zinnhalogenide systematisch untersucht. In der Tat ließen sich hier auch von den Triphenylzinnverb. Doppelsalze erhalten, während *Tetraphenylzinn* keine Anlagerungsprodd. mehr lieferte. Bei allen erhaltenen Doppelsalzen waren, unabhängig davon, ob im Zinnhalogenid 4, 3, 2 oder 1 Halogenatom vorhanden waren, 2 Mol. MeX aufgenommen worden. Diesem Befund werden nur die koordinations-theoretischen Anschauungen gerecht. Die Konstitution der Doppelsalze entspricht also der Formel III. Die alkyl- oder phenylhaltigen Doppelsalze können demnach als Hexachloro-, bzw. Hexabromosalze aufgefaßt werden, in denen ein Teil der Halogenatome durch Alkyl-, bzw. Phenylreste ersetzt ist. Die Nomenklatur zeigen folgende Beispiele: $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Me}_2 = \text{Methylopentachlorostanneate}$, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]\text{Me}_2 = \text{Diäthylotetrachlorostanneate}$, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4]\text{Me}_2 = \text{Diphenylotetrabromostanneate}$, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_3]\text{Me}_2 = \text{Triphenylotribromostanneate etc.}$

Experimenteller Teil. *Pyridiniumhexachlorostanneat*, $[\text{SnCl}_6](\text{HPy})_2$. Aus Zinntetrachlorid u. Pyridin in konz. HCl . Farblose Tafeln oder Nadeln. Ziemlich haltbar; ll. in $\text{W.} + \text{HCl}$, unl. in Bzl. und Ä. , l. in h. A. Bei 300° noch nicht geschm. — *Chinoliniumhexachlorostanneat*, $[\text{SnCl}_6](\text{HCh})_2$. Farblose Blättchen oder Nadeln; l. in $\text{W.} + \text{HCl}$ u. in h. A. , unl. in Bzl. u. Ä. F. 266° . — *Pyridiniumhexabromostanneat*, $[\text{SnBr}_6](\text{HPy})_2$. Gelbe Blättchen. Bei 300° noch nicht schm.; l. in $\text{W.} + \text{HBr}$ und h. A. , unl. in Bzl. und Ä. — *Chinoliniumhexabromostanneat*, $[\text{SnBr}_6](\text{HCh})_2$. Gelbe Blättchen. F. $258 - 261^\circ$. — *Pyridiniumhexajodostanneat*,

$[\text{SnJ}_6](\text{HPy})_2$. Dunkelbraune Blättchen. Das Hydrojodid des Pyridins bildet farblose Krystalle. Neben vorstehenden Zinn doppelsalz entsteht zuweilen ein Perjodid des Pyridins, HPyJ_3 . Blaueschwarze, prismatische Nadeln. — *Chinoliniumhexajodostannat*, $[\text{SnJ}_6](\text{HCh})_2$. Schwarze Nadeln.

Pyridiniummethylopentachlorostannat, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{Cl}_5)(\text{HPy})_2$. Aus Pyridin und Methylstannonsäure (PFEIFFER, LEHNARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1060; C. 1903. I. 1119; II. 938) in sarker Salzsäure. Farblose Blättchen aus A.; sll. in W. u. A., unl. in Bzl. und Ä. — *Chinoliniummethylopentachlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{Cl}_5)(\text{HCh})_2$. Farblose Nadelchen aus A. Sintert bei ca. 175°. F. ca. 200°. — *Pyridiniummethylopentabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{Br}_5)(\text{HPy})_2$. Schwach gelbliche Nadeln oder Blättchen aus A. F. 165—172° unter Zers. und Orangefärbung; sll. in W., l. in A., unl. in Bzl. u. Ä. — *Chinoliniummethylopentabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{Br}_5)(\text{HCh})_2$. Hellgelbliche Nadeln. Erweicht bei 80°. F. ca. 145°. Ein entsprechendes Methylopentajodidsalz konnte nicht erhalten werden.

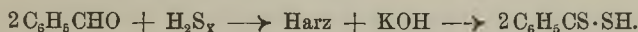
Pyridiniumdimethylotetrachlorostannat, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$. Aus Pyridin und Dimethylzinnchlorid in HCl-haltigem Methylalkohol. Farblose Nadeln. F. 143 bis bis 144°; sll. in W. u. A., swl. in Ä. und Bzl. [*Dimethylzinnchlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$. Krystalle aus Lg. F. 108°]. — *Chinoliniumdimethylotetrachlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$. Farblose Nadeln. F. 167°; ll. in W. und A. — *Pyridiniumdimethylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$. Farblose Blättchen oder Tüfelchen. F. 108 bis 112°; ll. in W. u. A. — *Chinoliniumdimethylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_4](\text{HCh})_2$. Farblose Nadeln. F. 134°; ll. in W. und A.

Pyridiniumdiäthylotetrachlorostannat, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$. Farblose, prismatische Krystalle. F. 118—122°; ll. in W. und A. — *Chinoliniumdiäthylotetrachlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$. Farblose Nadeln. F. 136°; ll. in W. und A. — *Pyridiniumdiäthylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$. Farblose Nadelchen. F. 90—99°. — *Chinoliniumdiäthylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HCh})_2$. Farblose Nadelchen. F. 120—124°; ll. in W. und A. — *Pyridiniumdipropylotetrachlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$. Farblose Tüfelchen. F. 114°; ll. in A., wl. in W. — *Chinoliniumdipropylotetrachlorostannat* konnte nicht rein erhalten werden. Zerfließliche M. — *Pyridiniumdipropylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$. Farblose Blättchen. F. 100—114°; ll. in A., wl. in W.

Pyridiniumdiphenylotetrachlorostannat, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$. Aus Diphenylzinnoxyd und Pyridin in HCl-gesättigtem A. Farblose Nadeln. F. 186°; swl. in W., Ä. und Bzl. — *Chinoliniumdiphenylotetrachlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4](\text{HCh})_2$. Farblose Blättchen. F. 133—140°; swl. in W., ll. in A. — *Pyridiniumdiphenylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$. Weißes, kryst. Pulver. F. 195°; swl. in W., ll. in A. Liefert beim Erwärmen mit Pyridin eine Verb. $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$, 2 Py, die mit HBr-haltigem A. wieder das vorstehende Salz zurückliefert. — *Chinoliniumdiphenylotetrabromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HCh})_2$. Aus Diphenylzinnbromid u. Chinolin, durch Behandeln des Additionsprod. mit HBr-haltigem A. Farblose Blättchen. F. 130—131°; ll. in A., swl. in W. — *Pyridiniumtriphenylotrichlorostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3](\text{HPy})_2$. Aus Triphenylzinnchlorid und Pyridin in HCl-haltigem Methylalkohol. Farblose Blättchen. F. 169—170°; l. in h. A., unl. in W. (*Triphenylzinnchlorid* entsteht aus Diphenylzinnchlorid mit trockenem NH_3 bei 100 bis 200°. Farblose Krystalle aus absol. A. F. 112—113°). — *Pyridiniumtriphenylotribromostannat*, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_3](\text{HPy})_2$. Aus Triphenylzinnbromid und Pyridin in HBr-haltigem Methylalkohol. Farblose prismatische Nadeln. F. 146—153°; erstarrt dann wieder und schm. bei 194° zum zweiten Male; unl. in W. u. Ä., l. in h. A. und Bzl. (*Triphenylzinnbromid* entsteht nach einer Mitteilung von Werner analog dem Chlorid. Farblose, prismatische Nadeln aus absol. A. F. 121—123°). Zum

Schluß macht Vf. noch einige Angaben über die Analyse der beschriebenen Doppelsalze. (LIEBIGS Ann. **376**. 310—44. 9/11. [1/9.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Ignaz Bloch, Fritz Höhn und Günther Bugge, Über Wasserstoffpersulfid. V. Mitteilung. *Aldehyde und Wasserstoffpersulfid.* (I—IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1961—85; C. **1908**. II. 218—22.) Wirken Benzaldehyd u. rohes Wasserstoffpersulfid (H_2S_x) in Ggw. von $ZnCl_2$ oder HCl -Gas aufeinander, so entsteht ein bräunliches Harz. Schüttelt man dieses Harz mit alkoh. Alkali, so gelangt man zum Endprod. der Rk., Dithiobenzoessäure:



Bei Salicylaldehyd ist das Endprod. *Dithiosalicylsäure*, $HOC_6H_4CS \cdot SH$, bei Anisaldehyd *Dithioanisssäure*, $CH_3OC_6H_4CS \cdot SH$. — Die *Dithiosäuren* sind schön und intensiv gefärbte Substanzen, zum Teil ölig, zum Teil fest und gut kristallisiert. Sie sind unbeständig an der Luft, oxydieren sich rasch und verharzen dabei. Sie und ihre auch intensiv gefärbten Schwermetallsalze sind verhältnismäßig ll. in organischen Lösungsmitteln; eine Anzahl ihrer Schwermetallsalze ist z. B. in Ä. l. — Die beiden Methoden zur Darst. von Dithiosäuren, die eben beschriebene, sowie diejenigen von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3219; HOUBEN u. POHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1725; C. **1906**. II. 1492; **1907**. I. 1736) ergänzen einander. Nach der von HOUBEN aufgestellten Nomenklatur sind die drei Körper als *Phenyl-*, bezw. *o-Oxyphenyl-* und *p-Methoxyphenylcarbithiosäure* zu bezeichnen.

Bei gelinder Oxydation gehen die Dithiosäuren in *Thioacyldisulfide*, $R \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot R$, über (vgl. auch HOUBEN, a. a. O.). Diese Disulfide, von denen das *Disulfid der o-Oxyphenylcarbithiosäure* u. das der *Dithioanisssäure* neu sind, sind schön gefärbte, feste, kristallisierbare Substanzen. Ersteres enthält eine freie Phenolgruppe, welche es befähigt, Acylverb. zu liefern und mit Diazoverbb. zu kuppeln.

Die *Ester der Dithiosäuren* (vgl. auch C. **1909**. II. 1780 u. HOUBEN, SCHULTZE, S. 1286) sind zum Teil ölig-fl., zum Teil schön kristallisierte, niedrig schmelzende Körper von intensiver Färbung u. teils unangenehm, teils gewürzhaftem Geruch. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig und lassen sich im Vakuum unzersetzt dest. Mit dem Schmelzen der festen Ester ist eine Farbvertiefung verbunden.

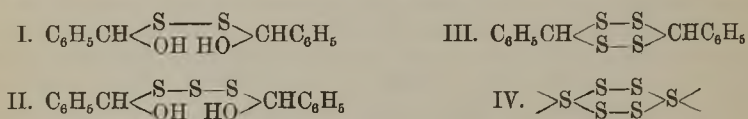
Auch die reinen Wasserstoffpersulfide, das Hydrodisulfid, H_2S_2 , u. das Hydrotrisulfid, H_2S_3 , geben mit Aldehyden in Ggw. von Kondensationsmitteln harzartige Prodd., aus welchen beim Schütteln mit alkoh. Kali die gleichen Dithiosäuren resultieren. Bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels verläuft die Rk. jedoch anders.

Tropft man z. B. zu Benzaldehyd unter Kühlung vorsichtig Hydrodisulfid, so scheidet sich eine *Additionsverbindung aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrodisulfid*, $2C_6H_5CHO \cdot H_2S_2$, mit Hydrotrisulfid analog eine *Additionsverbindung aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrotrisulfid*, $2C_6H_5CHO \cdot H_2S_3$, aus. Derartige Persulfidverbindungen von analoger Zusammensetzung liefern auch Anisaldehyd, Zimtaldehyd und Salicylaldehyd (vgl. auch BRUNNER, VUILLEUMIER, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 436; C. **1908**. II. 588). Diese Verb. sind weiß, kristallisiert, von mehr oder minder heftigem, zum Husten reizendem Geruch und unbeständig; nur die Benzaldehydverb. sind von größerer Haltbarkeit. Im allgemeinen sind die Disulfidverb. beständiger als die Trisulfidverb. Beim Eintragen in mit Eis verd. HCl liefern diese Verb. wie die Alkalipolysulfide Wasserstoffpersulfid. Charakteristisch ist ihre Unbeständigkeit und der leichte Zerfall in die Komponenten beim Erhitzen für sich, sowie ihr Verhalten gegenüber alkoh. Alkali. Ungleich den aus den Aldehyden in Ggw. von Kondensationsmitteln erhaltenen harzartigen Verb. liefern sie mit alkoh. KOH nicht

Dithiosäuren (vgl. oben), sondern unbeständige Kaliumpolysulfide u. die Rk.-Prodd. der Aldehyde mit alkoh. Lauge.

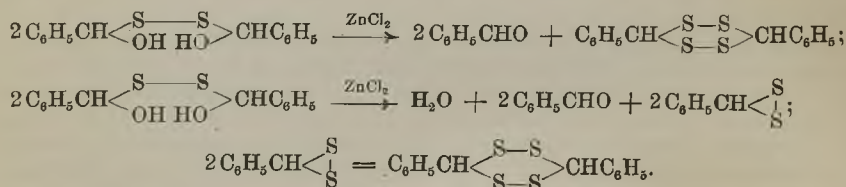
Wie die Schwefelwasserstoffverb. selbst (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1975; C. 1908. II. 220), so bauen sich auch ihre Aldehydderivate leicht unter Schwefelverlust ab. So geht, wie H_2S_2 in H_2S_3 , auch die Benzaldehydtrisulfidverb. schon allein bei mehrmaligem Umkrystallisieren in die Disulfidverb. über. Es scheint in der Schwefelreihe das Bestreben allgemeiner zu sein, in Verb. mit einem möglichst niedrigen Gehalt an Schwefel überzugehen.

Wie Wasserstoffpersulfid als Analogon des Wasserstoffperoxyds angesehen wird, so sind auch die Additionsverb. der Aldehyde mit Persulfiden Analoga der Wassererstoffperoxydderivate. Die Verb. $2C_6H_5CHO \cdot H_2S_2$ entspricht dem Diphenylformalhyperoxydhydrat von NEF (LIEBIGS Ann. 298. 292; C. 98. I. 315), welches von BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2479; C. 1900. II. 940) Dibenzalperoxyhydrat genannt wurde. Die Vf. nennen diese Verb. deshalb *Dibenzaldisulfidhydrat*, die Verb. mit H_2S_3 *Dibenzaltrisulfidhydrat* und formulieren sie analog (vgl. I. u. II.), obgleich auch Formeln nicht ausgeschlossen sind, in welchen

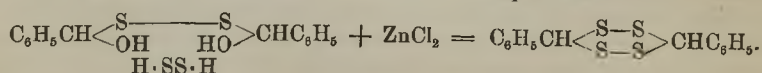


Schwefel vier- oder sechswertig gebunden ist. Das aus Benzaldehyd und H_2S_2 in Ggw. von Kondensationsmitteln erhaltene harzartige Zwischenprod. entspricht dem Dibenzalperoxyd von BAEYER und VILLIGER. Die Vf. nennen es daher *Dibenzaltetrasulfid* und geben ihm die analoge Formel III. Das Dibenzaltetrasulfid ist der erste Vertreter einer Gruppe von Verb., welche in einem Ring auf 2 C-Atome 4 Atome S symmetrisch angeordnet enthält. Die Vf. hoffen, durch geeignete Kondensation der Hydropersulfide mit der Sulfoxylgruppe $-SO-$ statt der Carbonylgruppe CO zu Ringsystemen zu gelangen, welche nur aus Schwefelatomen bestehen (IV.).

Erhitzt man die Additionsverb. nicht für sich, sondern in Ggw. von $ZnCl_2$, so zersetzen sie sich nicht mehr in die Komponenten, sondern sie gehen in eine klebrige M. über, welche mit alkoh. Kali glatt Dithiobenzoesäure liefert. Es spaltet sich Benzaldehyd ab und der verbleibende Rest geht in eine cyclische, dibenzaltetrasulfidartige Struktur über;



Die Überführung der offenen in die cyclische Verb. kann man aber nicht nur durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ und Abspaltung von Benzaldehyd erreichen, sondern auch umgekehrt durch Zufuhr von neuem Wasserstoffpersulfid:

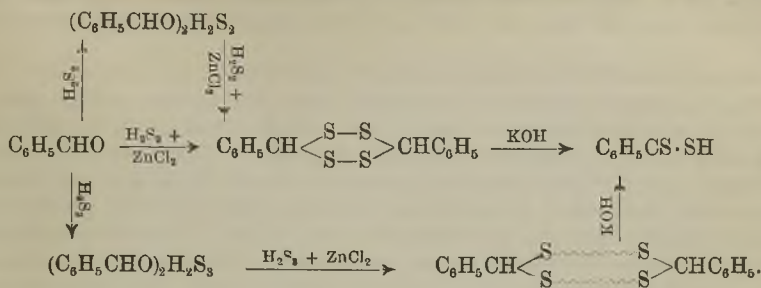


Diese letztere Umwandlung ist für die Schwefelreihe eine experimentelle Be-

stätigung der von BAeyer u. VILLIGER vermuteten Bildungsweise des Dibenzal-diperoxyds über das NEFSCHE Dibenzalperoxyhydrat und H_2O_2 .

Die Benzaldehydtrisulfidverb. verhält sich bei diesen Umwandlungen gleichartig.

Das gesamate Resultat der Unterss. läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



Zimtaldehyd scheint sich gegen Wasserstoffpersulfid davon abweichend zu verhalten. Die Vf. konnten einen Methylester isolieren, welcher aber nicht der erwartete Methylester der Dithiozimsäure war, sondern zwei S-Atome mehr enthielt, welche vermutlich an der Doppelbindung angelagert sind (z. B. in Form der Verb. $C_6H_5 \cdot CS \cdot CS \cdot CS \cdot SCH_3$). Dieser Methylester addiert Br ohne HBr-Entw. Auch an Styrol lagert sich Schwefel an. Demnach scheint Wasserstoffpersulfid ein Mittel zu sein, um an ungesättigte Bindungen Schwefel anzulagern. Im Zusammenhang damit steht wohl seine Fähigkeit, auf Kautschuk kräftig vulkanisierend zu wirken. Über den experimentellen Teil vgl. die beiden folgenden Referate. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 473—85. Sep. v. d. Vf. Chem. Lab. Techn. Hochschule München u. Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Fritz Höhn und Ignaz Bloch, Über Dithiosäuren (Carbithiosäuren). Theoretisches s. vorsteh. Ref. Kondensation von Benzaldehyd mit Wasserstoffpersulfid. Man trägt in eine Benzollsg. von rohem Wasserstoffpersulfid $ZnCl_2$ u. Benzaldehyd in Portionen unter Kühlung ein; bei der Wasserdampfdest. hinterbleibt ein kolophoniumähnliches, geruchloses, in der Kälte glasig erstarrendes Harz, F. 80—90°, zers. sich von ca. 120° ab, swl. in A., Ä., Chlf., PAe., Aceton, besser in Bzl., ll. in CS_2 . Unl. in sd. wss. KOH, braunorange l. in alkoh. KOH. — Aus reinem H_2S_2 und Benzaldehyd mittels HCl-Gas dargestelltes Harz hat die Zus. $C_{14}H_{12}S_4$; blaßbräunlichrotes, durchsichtiges Glas. — Durch Aufschließen des Harzes mit alkoh. KOH und Fällen der von H_2S befreiten Lsg. mit Bleiacetat erhält man *phenylcarbithiosäures Blei*, $Pb(CS_2 \cdot C_6H_5)_2$; rote Nadelchen (aus sd. Xylol), orange-gelb l. in konz. H_2SO_4 , verändert sich nicht mit sd. W., verd. SS. u. H_2S -Wasser; mit Alkalisulfidlsgg. erfolgt momentan Umsetzung zu PbS und Alkaliphenylcarbithionat. Mit zur völligen Umsetzung nicht ausreichenden Alkalisulfidlsgg. erhält man so reine Lsgg. der Alkalisalze. — K- und Na-Salz; in wss. Lsg. rotstichig-orangebraun, ll. in A., wl. in Ä., nicht krystallisierbar. — Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Salz sind ll. in W. Das Zinksalz bildet gelbe Nadelchen (aus Bzl.), l. in A. — Die aus der K-Salzlsg. mit Ferro- und Ferrichlorid entstehenden Ndd. sind dunkelgrün und lösen sich in Ä. leicht mit smaragdgrüner Farbe. Das Hg-Salz bildet gelbbraune Blättchen (aus A.) oder braune Nadeln und Blättchen (aus Bzl.). Das Ag-Salz ist ein schokoladebrauner Nd., unl. in W., etwas l. in A., zers. sich beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln.

Die freie *Dithiobenzoesäure*, *Phenylcarbithiosäure*, $C_6H_5 \cdot CS_2H$, ist ein dunkelviolett, schweres, in organ. Mitteln ll., an der Luft rasch verharzendes Öl. Sie wird

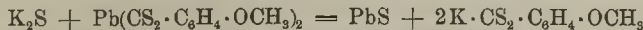
durch Essigsäure nicht vollständig aus ihren Salzen frei gemacht. — *Methylester*, $C_8H_8S_2$; aus dem K-Salz mit Dimethylsulfat in wss.-alkal. Lsg.; rotes, eigentümlich riechendes Öl, Kp. 275—280° unter teilweiser Zers., Kp.₂₂ 154—157°; sll. in A., Ä., Bzl., Lg. etc., trüblich gelb in konz. H_2SO_4 . Wird durch sd. W. und sd. wss. KOH nicht angegriffen, durch k. alkoh. KOH langsam verseift. — *Äthylester*, $C_8H_{10}S_2$, aus dem Ag-Salz mit C_2H_5J ; rotes Öl, Kp.₁₃ 158—162°; gleicht in seinen Eigenschaften dem Methyl-ester.

Kondensation von Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid. Diese erfolgt am besten in Benzollsg. mittels HCl-Gas. Sie verläuft weniger glatt und lebhaft als beim Benzaldehyd u. ergibt größere Mengen von harzigen, durch alkoh. KOH nicht in der gewünschten Richtung aufspaltbaren Nebenprodd. Das Kondensationsprod. ist ein bräunlichgelbes, durchscheinendes Harz; aus der bräunlich-orangeroten, alkoh.-alkal. Aufschlußlg. fällt nach dem Entfernen des H_2S durch längeres Einleiten von CO_2 und Verdünnen mit W. mit Bleiacetat das *Blei-o-oxyphenylcarbithionat*, $Pb(S_2C \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$; orangegelbe Krystalle aus sd. Bzl. oder Xylol, bedeutend unbeständiger als das dithiobenzoesaure Pb. Zers. sich mit h. W., zll. in verd. Alkalien mit gelber Farbe; die Lsgg. scheiden bald PbS ab. Etwas l. in w. A. und Chlf., besser, aber unter starker Zers., in sd. Xylol. Die *Bestimmung des Schwefels* wurde durch Erhitzen des Bleisalzes im Chlorstrom in dem von SCHAEFER (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 145; C. 1906. I. 1568) beschriebenen App. vorgenommen; die Methode dürfte für die Best. des S in organischen bleihaltigen Substanzen allgemein anwendbar sein. — Durch Schütteln des Pb-Salzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht genügenden wss. K_2S -Lsg. erhält man eine rein bräunlichorangefarbene, alkal. reagierende Kaliumsalzlg. Das Zinksalz ist ein orangegelber, das Mangansalz ein schwarzbrauner, das Kupfersalz ein dunkelbrauner, das Ferrisalz ein dunkelgrüner Nd. Das in KOH gelb l. Zn-Salz scheidet sich aus sd. Xylol in gelben Krümeln ab. Das Quecksilbersalz krystallisiert aus sd. Xylol unter geringer Zers. in hellgelben mkr. Nadeln. Das Silbersalz ist ein lederbrauner, in Alkalien unter baldiger Zers. l. Nd.

Die freie *o-Oxyphenylcarbithiosäure*, $C_7H_6OS_2 = C_6H_4(OH)(CS_2H)$, bildet hell-orangegelbe Nadeln (aus PAe.), F. 48—50°; sll. in CH_3OH , A., Ä., Bzl. etc., etwas l. in W. mit schwach rötlichcreme Farbe. Oxydiert sich in völlig reinem Zustand an der Luft nur langsam. Mit $FeCl_3$ in A. entsteht ein grüner Nd. — Die Methylierung mit Dimethylsulfat in wss.-alkal. Lsg. führt zu einem Gemisch von Methyl-ester u. Methyläthermethyl-ester, die durch Extraktion der äth. Lsg. mit verd. wss. KOH zu trennen sind. — *o-Oxyphenylcarbithiosäuremethyl-ester*, $C_8H_8OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS_2CH_3$, gelbe Nadeln, F. 10—20°; sll. in organischen Lösungsmitteln, intensiv gelb l. in wss. Ätzalkalien, etwas l. auch in Sodalsg. — *o-Methoxyphenylcarbithiosäuremethyl-ester*, $C_9H_{10}OS_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CS_2CH_3$, orangegelbe Lamellen oder Tafeln (aus PAe.), F. 43—44°; sll. in den gebräuchlichen Mitteln, etwas weniger leicht in PAe., unl. in Alkalien. — *Äthylester*, $C_9H_{10}OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$, aus dem Ag-Salz mit Äthyljodid im Rohr bei 80°; orangefarbenes Öl, zeigt dieselben Eigenschaften wie der Monomethyl-ester. — *Disulfid der o-Oxyphenylcarbithiosäure*, $C_{14}H_{10}O_2S_4$, aus der S. in CH_3OH mit feingepulvertem Schwefel, der dabei zum Teil zu H_2S reduziert wird; braunorange Kryställchen (aus Chlf.), schm. bei 125—126° zu roter Fl. Sll. in Pyridin, intensiv orange in konz. H_2SO_4 , ll. in wss. Alkalien, anscheinend unter Spaltung. In wss. Schwefelnatriumlsg. löst es sich rasch unter B. des Na-Salzes der *o-Oxyphenylcarbithiosäure*. — *Acetylverb. des Disulfids*, $C_{16}H_{14}O_4S_2$, mattrosa Pulver (aus Eg. mit W.), F. unscharf 74°.

Kondensation von Anisaldehyd mit Wasserstoffpersulfid. Das Verhalten des Anisaldehyds gegen Wasserstoffpersulfid ist dem des Benzaldehyds völlig analog. Man kondensiert mit $ZnCl_2$ oder HCl in Benzollsg. Das wie oben

aus der Aufschlußlg. erhaltene *Blei-p-methoxyphenylcarbithionat*, $\text{Pb} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4$, bildet mkr. orangegelbe Nadeln (aus Bzl.); es zeigt unter den bisher dargestellten Bleicarbithionaten die größte Löslichkeit in organischen Mitteln. In sd. Bzl. ist es ohne Zers. l., besser in sd. Xylol, swl. in h. Eg., noch weniger in A. — Die Darst. einer reinen Kaliumsalzlg. durch Schütteln des Bleisalzes mit wss. Kaliumsulfidlg. gelingt hier nicht, da die Rk.:



reversibel ist; der nach dem Schütteln von PbS mit wss. Kalium-p-methoxyphenylcarbithionatlg. und Waschen erhaltene Rückstand enthält beträchtliche Mengen Blei-p-methoxyphenylcarbithionat. — Das K-Salz ist sl. in W. und A., fast unl. in Ä., swl. in konz. KOH, u. fällt beim Versetzen der konz. Lsg. mit konz. wss. KOH in blaßbraunroten, violettschimmernden Nadelehen aus. Mit verd. HCl entsteht die freie *Dithioanissäure*, *p-Methoxyphenylcarbithiosäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CS}_2\text{H}$; blaßbräunlichrote, mkr. Kryställchen (aus PAe.), swl. in k. W., carmoisinrot l. in k. A., sl. in k. Chlf. u. Bzl., ll. in k., sl. in h. Aceton; oxydiert sich leicht an der Luft. Eine reine Na-Salzlsg. entsteht beim Schütteln einer Lsg. der S. in absol. A. mit wasserfreiem Na_2CO_3 . Das Ba-Salz ist l. in W., das Ag-Salz dunkelrotbraun, unl. in NH_3 , das Zn-Salz orangegelb, das Mn-Salz graubraun, das Ni-Salz tief dunkel blauviolett, das Co-Salz schwarzbraun. Mit FeCl_2 u. FeCl_3 entstehen grüne, in Ä. mit dunkelgrüner Farbe sl. Ndd. Mit CuCl_2 entsteht ein dunkelbrauner, mit $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ein schmutzig gelboranger, mit SnCl_2 ein ockergelber, mit Uranyl-nitrat ein orangegelber Nd. Das Wismutsalz krystallisiert gelb aus h. A., das Zinksalz aus sd. Xylol in orangefarbenen Pyramiden; wl. in sd. Bzl., besser in sd. A. Das Quecksilbersalz bildet braune Nadeln (aus sd. Xylol); swl. in h. A., besser in Bzl. — Das *Disulfid der p-Methoxyphenylcarbithiosäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, entsteht aus der alkal. Kaliumsalzlg. mit einer zur völligen Oxydation nicht ganz zureichenden Menge Jod-Jodkaliumlg. Bräunlich rosa. Krystalle (aus sd. Aceton), F. 161—163°; fast unl. in PAe., zwl. in k., ll. in h. Bzl., wl. in k., zwl. in h. A., sl. in sd. Chlf., gut l. in h. Aceton u. Essigester. Die rote alkoh. Lsg. wird mit Na_2S sofort orangebraun. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$, aus dem K-Salz mit Dimethylsulfat; lachsrote Blättchen (aus k. CH_3OH mit W.); schm. bei 31° zu roter Fl. — *Äthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$, aus dem Ag-Salz mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 105°; hell gelborange Nadelchen (aus A.-W.), F. 25—26° zu roter Fl.

Bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Wasserstoffpersulfid durch ZnCl_2 oder HCl ist Kühlung nötig, da sonst schmierige Produkte entstehen. Aus der Aufschlußlösung des gelben Harzes mit alkoh. KOH erhält man in üblicher Weise ein dunkles catechubraunes Bleisalz, das sich jedoch beim Waschen mit A. zers. Mit Dimethylsulfat gibt die verd. Aufschlußlg. einen *Methylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_2$; orangebraune Nadeln (aus CH_3OH), schm. bei 98—99° zu roter Fl.; zll. in w. Ä., wl. in PAe., sl. in Aceton, äußerst leicht in Chlf. Addiert Br.

Anhang. *Styrol* liefert mit reinem H_2S_2 ohne Kondensationsmittel unter Erwärmung eine *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$ (?), die von beigemengtem Metastyrol nicht zu trennen ist; eigentümlich unangenehm riechendes, fast farbloses Öl; addiert anscheinend kein Br. — Mit Linalool und Geraniol zers. sich die reinen Hydropersulfide, auch in Ggw. von HCl. Phenanthren und Stilben reagieren nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 486—510. Sep. vom Vf. München u. Berlin.) HÖHN.

Günther Bugge und Ignaz Bloch, *Über Persulfide von Aldehyden*. Über den theoretischen Teil und die Darst. dieser Verb. vgl. das vorvorhergehende Ref. — *Dibenzaldisulfidhydrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$; glänzende, weiße, verästelte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; silberglänzende Blättchen (aus warmem CS_2); hat einen

süßlich penetranten Geruch, welcher an den des Benzaldehyds und an den von organischen Schwefelverb. erinnert; swl. in k. CS_2 ; l. in A., Ä., Bzl. und Benzaldehyd unter allmählicher Zers. Zersetzungstemp. 60–67° bei im Winter, 42 bis 49° bei im Sommer dargestellten Präparaten; wird von W. langsam, von NaOH rasch unter Gelbfärbung zers.; gibt mit konz. H_2SO_4 tiefrote Färbung. — Über die Umwandlung in Dithiobenzoessäure vgl. auch den theoretischen Teil. — *Dibenzaltrisulfidhydrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_3$; weiße Krystalle, u. Mk. zum Teil verästelte Prismen, oft mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden; läßt sich aus CS_2 nicht unverändert umkrystallisieren; zers. sich bei 61,5–65°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 tiefrot. — *Dianisaldisulfidhydrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$; fast weiße Krystalle (aus $1\frac{1}{2}$ Vol. CS_2); ll. in CS_2 und Chlf.; zers. sich bei etwa 80°, bei 110° ist alles zu einer rötlichen Fl. geschmolzen. — *Dianisaltrisulfidhydrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_3 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$; weiße Nadeln (aus CS_2); sehr unbeständig; sintert von 25° an, ist bei 47–55° unter Zers. vollständig geschmolzen; konzentrierte H_2SO_4 erzeugt Rotfärbung. — *Dicinnamaldisulfidhydrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; weiß, kristallinisch; beginnt bei 26° zu sintern; zers. sich zwischen 37–40°; dissoziiert in Lösungsmitteln; addiert Br. — *Dicinnamaltrisulfidhydrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; weiße, sehr unbeständige Krystalle; färbt sich bei 26° gelb; zers. sich unter Blasenbildung bei etwa 35°; addiert Br. — Auch *Salicylaldehyd* bildet krystallisierte Additionsverb. mit H_2S_2 u. H_2S_3 , welche sich aber schon bei der Isolierung zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 512–19. Sep. von den Vff. Chem. Lab. Techn. Hochschule München u. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Hans Meyer und Alfred Hub, *Zur Kenntnis der aromatischen Fluorverbindungen und über die Bestimmung des Fluors in denselben*. Bei Vers. über den Einfluß von o-Substituenten auf den Verlauf des HOFMANNschen Abbaues ergab sich, daß aus o-Fluorbenzamid kein Fluoranilin entsteht; das Ausgangsmaterial wird, so weit es nicht verharzt, unverändert oder als Fluorbenzoessäure zurückgehalten. — Die 3 Fluorbenzoessäuren gleichen einander u. der Benzoessäure außerordentlich, sind aber auch in der Wärme völlig geruchlos. F. der o-Säure 122°. Durch 1 stdg. Kochen mit ca. der 5-fachen Menge Thionylchlorid gehen die SS. vollständig in die entsprechenden Fluorbenzoylchloride über; stark lichtbrechend, farblose, im Geruch dem Benzoylchlorid gleichende Fl., unzers. destillierbar. *o-Fluorbenzoylchlorid*, F. 4°, Kp. 204° (korr.). — *m-Fluorbenzoylchlorid*, F. –30°, Kp. 189° (korr.). — *p-Fluorbenzoylchlorid*, F. 9°, Kp. 191–192° (korr.). — *o-Fluorbenzoessäuremethylester*, F. –20°, Kp. 207° (korr.). — *m-Fluorbenzoessäuremethylester*, F. –10°, Kp. 194–195° (korr.). — *p-Fluorbenzoessäuremethylester*, F. 4,5°, Kp. 197° (korr.). — Die 3 Fluorbenzamide sind durch Eintragen der Fluorbenzoylchloride in eiskaltes konz. NH_3 oder durch andauerndes Schütteln der Ester mit Ammoniaklg. erhältlich. — *o-Fluorbenzamid*, weiße Nadeln (aus W.), F. 114°. — *m-Fluorbenzamid*, weiße Blättchen (aus W.), F. 128–129°. — *p-Fluorbenzamid*, weiße Nadeln (aus W.), F. 153°.

Die *Bestimmung von Fluor* in aromatischer Bindung wird dadurch erschwert, daß die Bindung zwischen dem Halogen und dem C außerordentlich fest ist. Man muß die Substanz über 1000° ersetzen und dafür sorgen, daß diese hohe Temp. in allen Teilen des App. herrscht. Diese Bedingungen erfüllt ein nach dem MANNESMANNschen Verf. gezogenes, nahtloses Nickelrohr von 40 cm Länge und 4–5 mm lichter Weite, dessen eines Ende mittels Silberlot verschlossen wird. Man beschickt das Rohr wie sonst zur Halogenbest. nach der Kalkmethode u. erhitzt mit starken Spaltbrennern, langsam vom offenen Ende vorwärtsschreitend, 2 Stdn. auf Gelb-

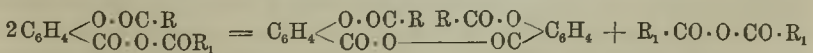
glut. (Monatshefte f. Chemie 31. 933—38. 24/9. [7/7.*] Prag. Lab. f. allgem. u. analyt. Chem. d. Deutschen Techn. Hochschule.) HÖHN.

Godfrin, Wismutbenzoate. Neutrales Wismutbenzoat, $(C_6H_5COO)_3Bi = (C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5)_3 \cdot Bi_2O_3$. Man löst einerseits 6,20 g Natriumbenzoat in 6 g Glycerin und 12 g W., andererseits 6 g neutrales Wismutnitrat durch Anreiben in je 6 g Glycerin und W., gießt die erstere Lsg. rasch in die letztere, rührt weiter, bis die M. homogen ist, setzt unter fortgesetztem Rühren auf 2—3-mal 80 ccm einer wss., 0,2%ig. Benzoesäurelsg. hinzu und läßt das Ganze 5—10 Tage bei 10—15° stehen, bis der Nd., u. Mk. betrachtet, krystallinisch geworden ist. Man saugt das Prod. jetzt scharf ab, verrührt es in 30 ccm gesättigter Benzoesäurelsg., saugt wiederum ab, wiederholt diesen Prozeß noch zweimal und trocknet bei einer 60° nicht übersteigenden Temp. Weiße, leichte, geruchlose, mkr., anscheinend orthorhombische, licht- u. luftbeständige Prismen, die eine kleine Menge freier Benzoesäure enthalten, von der sie durch Erhitzen auf 110—120° befreit werden können. Beständig bis 140°, zers. sich die Krystalle bei höherer Temp. unter Verlust eines Teiles der Benzoesäure. Durch SS. und Alkalien wird das Salz ebenfalls zers. Mit Benzoesäure gesättigter A. löst das Salz in der Hitze ohne Zers.; beim Erkalten scheidet sich das neutrale Benzoat, gemischt mit freier Benzoesäure, wieder ab.

Basische Benzoate. I. $(C_6H_5COO)_6Bi_4O_3 = (C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5)_6 \cdot 2Bi_2O_3$. Aus dem neutralen Salz ziemlich schwer durch Behandeln mit der 20-fachen Menge absol. A. in der Kälte zu erhalten. Mattweiße, mkr. kubische, luftbeständige Krystalle, die ohne Zers. bis 160° erhitzt werden können, durch W., A. u. Ä. aber zers. werden. Bei der Behandlung mit etwa der 30-fachen Menge 95%ig. A. entsteht das Salz $(C_6H_5COOBiO)_6Bi_2O_3$, unverändert krystallinisch, wenn die Einw. in der Hitze, amorph, wenn sie in der Kälte erfolgt. — **II.** $(C_6H_5COOBiO)_{12}Bi_2O_3 = (C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5)_6 \cdot 7Bi_2O_3$, durch Behandeln des neutralen Salzes mit mindestens der 20-fachen Menge k. Ä. oder 95%ig. A. Weißes oder, wenn Ä. zur Darst. verwendet wurde, schwach gelbliches, amorphes Pulver, welches bei der Einw. von sd. 95%ig. A. in das Salz $(C_6H_5COOBiO)_6Bi_2O_3$ übergeht. — **III.** $(C_6H_5COOBiO)_6Bi_2O_3 = (C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5)_6 \cdot 4Bi_2O_3$, durch Behandeln des neutralen Salzes mit mindestens der 35-fachen Menge sd. 95%ig. A., mattweißes, aus mkr., anscheinend klinorhombischen Prismen bestehendes Pulver, welches durch neutrale Fl. selbst in der Siedehitze nicht verändert wird.

Wismutylbenzoat, $C_6H_5COOBiO = (C_6H_5CO \cdot OCOC_6H_5)_3 \cdot 3Bi_2O_3$, im Handel unter dem Namen *Lutol* bekannt, leichtes, glänzendes, aus mkr., anscheinend klinorhombischen Prismen bestehendes, luftbeständiges Pulver, welches ohne Zers. bis 140° erhitzt werden kann u. durch sd. 95%ig. A. in das Salz $(C_6H_5COOBiO)_6Bi_2O_3$ verwandelt wird. Für das Wismutylbenzoat ist ein Darstellungsverf. nicht angegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 385—96. 1/11.) DÜSTERBEHN.

Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert, Über acylierte Salicylsäureanhydride. Die Arbeit ist zum Teil schon S. 701 nach DRP. 224844 referiert worden; nachzutragen ist folgendes: Zu den acylierten Salicylsäureanhydriden gelangt man auch, wenn man statt der Chlorkohlensäureester andere Säurechloride auf die acylierten Salicylsäuren in Ggw. von Pyridin einwirken läßt, z. B. Benzoylchlorid, u. die entstandenen gemischten Säureanhydride erhitzt, die dabei in die einfachen Anhydride zerfallen, entsprechend dem Schema:

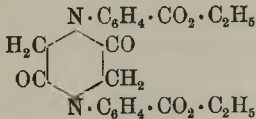


Vf. sind der Meinung, daß auch bei der Darst. von Anhydriden der acylierten

Salicylsäuren nach DRP. 201325 und 201326; C. 1908. II. 996. 997, die analogen Zwischenprodd. vorübergehend entstehen.

Experimenteller Teil. *Valerylsalicylsäurekohlen säureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_8 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_4H_9)(COO \cdot COOC_2H_5)$. B. Aus Chlorkohlen säureäthylester, Valerylsalicylsäure in Ggw. von Pyridin in Ä.; farbloses Öl. — *Cinnamoysalicylsäurekohlen säureäthylester*, $C_{19}H_{18}O_8 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5)(COO \cdot COOC_2H_5)$, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 57°. — *Acetylsalicylsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_7 = [C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO]_2O$, entsteht durch reine Kontaktwrkg. des Pyridins, wenn man dieses zum Acetylsalicylsäurekohlen säureäthylester bei gewöhnlicher Temp. zufügt. — *Benzoylsalicylsäureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_7 = [C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O$, unl. in Ä. — *Cinnamoysalicylsäureanhydrid*, $C_{22}H_{22}O_7 = [C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O$, Prismen, aus Aceton + W., F. 129—130°; entsteht auch aus Cinnamoysalicylsäurekohlen säureäthylester in Bzl. mit Pyridin in der Kälte. — *Acetylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_6 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 75—76°; l. in Ä.; zerfällt auf dem Wasserbade in Acetylsalicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid. — *Benzoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid*, $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$; rhombische Täfelchen, aus Toluol, Täfelchen oder Nadeln, aus A., F. 74—75°; l. in Chlf. und Aceton in der Kälte; wl. in Ä., unl. in Lg.; zerfällt auf dem Wasserbade in Benzoylsalicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid. — *Cinnamoysalicylsäurezimtsäureanhydrid*, $C_{25}H_{18}O_5 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$, Nadeln, aus A. oder Methylalkohol, F. 78—79°; l. in Bzl. und Essigäther, fast unl. in Ä.; zerfällt auf dem Wasserbade in Cinnamoysalicylsäureanhydrid u. Zimtsäureanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2988—95. 12/11. [31/10.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert, *Zur Kenntnis der Ester der p-Aminobenzoensäure*. Beim Erhitzen von p-Aminobenzoensäureäthylester mit Chloracetamid in A. in Ggw. von NaJ auf dem Wasserbade entsteht der *Phenylglycinamid-p-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)(COOC_2H_5)$ (Nadeln, aus absol. A., F. 142°) und neben dieser Verb. eine beträchtliche Menge des *p-Diketopiperazinodibenzoensäureäthylesters*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$ (Formel nebenstehend), indem 2 Mol. p-Aminobenzoensäureester mit 2 Mol. Chloracetamid unter Abspaltung von NH_4Cl miteinander reagieren; letzterer bildet aus Eg. rhombische Prismen, F. 217—218°.



Phenylglycindiäthylaminomethylamid-p-carbonsäureäthylester, $C_{16}H_{25}O_3N_3 = C_6H_4(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. aus Phenylglycinamid-p-carbonsäureäthylester, 35%ig. Formaldehyd und Diäthylamin in A. bei Wasserbadtemp.; undeutliche Prismen, aus Essigäther + Gasolin, F. 97—98°. — *Phenylglycinpiperidinomethylamid-p-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{25}O_3N_3 = C_6H_4(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N_2C_4H_{10}$, B. wie die vorhergehende Verb. unter Verwendung von Piperidin; weiße Nadeln, aus Essigäther + Gasolin, F. 102°. — $C_{17}H_{25}O_3N_3$, HCl, B. mit der monomolekularen Menge HCl, Nadeln, aus A., F. 154°. $C_{17}H_{25}O_3N_3$, HBr, Prismen, aus absol. A., F. 162°.

p-Nitrobenzoylglykolsäureamid, $C_9H_8O_5N_2 = C_6H_4(NO_2)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$, B. aus p-nitrobenzoesaurem Na, Chloracetamid u. NaJ in A. bei Siedetemp.; Nadeln, aus A., F. 171—172°; gibt beim Kochen mit A. in Ggw. von Diäthylamin *p-Nitrobenzoensäureäthylester*, $C_9H_8O_4N$, Blättchen, aus verd. A., F. 57°. — *p-Aminobenzoylglykolsäureamid*, $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(NH_2)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$, B. aus der Nitroverb. bei der Reduktion mit Sn und HCl bei 30—35°; Nadeln, aus h. W., F. 159—160°. Wird im Gegensatz zur Nitroverb. beim Kochen mit A. in Ggw. von Diäthylamin nicht verändert. — *p-Nitrobenzoylglykolsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_6N = C_6H_4(NO_2)(CO_2 \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$), B. aus *p*-nitrobenzoesaurem Na, Monochloressigsäureäthylester und NaJ in verd. alkoh. Lsg. bei Siedetemp.; farblose Nadeln, aus A., F. 39—40°; ll. in Bzl., Essigäther und Methylalkohol. Gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl bei 30—35° *p*-Aminobenzoylglykolsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)$, nadelförmige Prismen, aus h. W., F. 84°; ll. in Bzl., Chlf., Ä., Essigäther und A. — Bei der Einw. von Chloracetamid auf *p*-aminobenzoesaures Na in verd. alkoh. Lsg. in Ggw. von NaJ bei Siedetemp. resultiert *Phenylglycinamid-p-carbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$; prismatische Krystalle, aus A., F. 251°; ll. in verd. Soda, wl. in W., unl. in Ä. und Bzl. — In ihrem physiologischen Verhalten zeigten die beschriebenen Verb. keine Vorteile gegenüber den in Betracht kommenden bekannten Substanzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2995 bis 3001. 12/11. [31/10.] München. Lab. der K. Akad. der Wiss.) BUSCH.

Gustav Heller, *Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. III.* Um die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 373; C. 1908. I. 826) beschriebene Erscheinung, daß bei der Reduktion von Nitroverb. zunächst zwei Atome H angelagert werden unter B. der Dihydroxylamingruppe, wieder aufzufinden, hat Vf. substituierte Mandelsäurenitrile herangezogen. Beim 5-Chlor-2-nitromandelsäurenitril konnte nur durch die charakteristische Acetylierung in der Reaktionsflüssigkeit die Hydroxylaminoverb. nachgewiesen werden; möglicherweise sind derselben geringe Mengen des primären Doppelmoleküls beigemischt. Bei der 5-Bromverb. ist dagegen die Doppelverb. erhältlich. Die Kombination von Di- u. Monohydroxylaminoverb. wird hier noch schärfer dadurch bewiesen, daß sich aus der stark salzsauren Lsg. des Doppelsalzes, aus der ein Teil der Substanz auskristallisiert ist, beim Stehenlassen allmählich 5-Brom-2-nitrosomandelsäurenitril ausscheidet. Hier besteht also, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, keine Neigung zur B. der Azoxyverb., vielmehr ist die Verbindungstendenz der beiden Komponenten so weit gelockert, daß es nur zur Wasserabspaltung innerhalb der Dihydroxylaminogruppe kommt, womit dann der Zerfall des Doppelmoleküls verknüpft ist.

Experimenteller Teil. (Mit Friedrich Frantz.) *5-Chlor-2-nitromandelsäurenitril*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, B. aus 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd in Eg. mit KCN in W. oder aus dem Aldehyd u. wasserfreier Blausäure; Nadeln, aus Chlf. + Lg., F. 85°, u. Prismen vom F. 64—66°, die Krystall-Chlf. enthalten und dieses im Exsiccator verlieren; wl. in Lg.; wird beim Kochen mit W. unter Entw. von Blausäure gespalten. — *5-Chlor-2-nitromandelsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$, B. aus dem Nitril beim Erhitzen mit konz. HCl; farblose, körnige Krystalle, aus Bzl., F. 134°; sll. in Ä., A., Aceton, l. in W., Bzl. in der Hitze, swl. in Lg., Chlf. — *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$, aus Lg., F. 87—88°. — *5-Chlor-2-nitrosobenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, B. aus 5-Chlor-2-nitromandelsäurenitril beim Lösen in alkoh. NH_3 u. Zerlegung des gelblich-grünen NH_4 -Salzes mit verd. HCl; farblose Nadeln, aus Eg., färbt sich gegen 170°, schm. bei 179°; l. in h. Aceton, swl. in Chlf. u. Bzl. — Bei der Reduktion des 5-Chlor-2-nitromandelsäurenitrils in 75%ig. Essigsäure unter Eiskühlung mit Zn-Staub und Zusatz von HCl, W. u. Essigsäureanhydrid zu dem Filtrat schied sich ein dunkles Öl ab und aus der abgegossenen Lsg. *5-Chlorisatin*; das in k. NaOH unl. Öl ist vielleicht eine Azoxyverb.

5-Brom-2-nitromandelsäurenitril, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$, B. aus 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd in Eg. mit KCN in W.; aus Ä. + Lg., F. 81°; l. in Chlf., Bzl., Lg. beim Erwärmen, sonst noch leichter; mit W. erfolgt in der Hitze partielle Dissoziation. Bei der Reduktion in Eg. u. W. mit Zn-Staub unter Überleiten von H entsteht die Doppelverb., das *5-Brom-2-mono- und -dihydroxylaminomandelsäurenitril*; die freie Verb. ist sehr oxydabel; das salzsaure Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2$, bildet gebogene Nadeln, beginnt sich bei 130° zu färben und zers. sich gegen 145°; färbt sich beim Auf-

bewahren allmählich dunkel. Die 2%ig. wss. Lsg. des Salzes scheidet bei zweitägigem Stehen ein Dissoziationsprod. ab, das mit wenig verd. NaOH verseift wird, wobei aus der Dihydroxylamin Komponente Bromanthroxansäure, aus dem Monohydroxylamin Körper Bromisatin entsteht; ein Gemisch beider erhält man auch, wenn man das salzsaure Salz mit konz. HCl erhitzt. — *5-Bromisatin*, $C_8H_4O_2NBr$, gelbe Nadeln, aus A., F. 255°; unl. in Soda. — *5-Bromanthroxansäure*, $C_8H_4O_2NBr$, Nadeln, aus h. W., F. 202—203° unter Aufschäumen, teilweisem Sublimieren und Hinterlassung eines gelben Prod., das sich beim weiteren Erhitzen dunkel färbt u. gegen 253° unter nochmaliger Gasentw. schm.; ll. in A., Essigester, h. Bzl., wl. in Chlf., Lg., l. in Soda. Wird durch Ammoniak u. Eisenvitriol reduziert, beim Ansäuern scheidet sich 5-Bromisatin ab.

Bei der Verseifung mit Alkali gibt das salzsaure Doppelsalz anscheinend die *5-Brom-2-aminomandelsäure*, farblose Nadeln, beginnt sich gegen 230° zu färben, ll. in Eg., A. in der Hitze, wl. in W., Bzl., Aceton, unl. in h. Essigester; neben dieser Aminocarbonsäure entsteht noch eine Verb. vom F. 186—187°, die sich in h. Essigester u. in verd. SS. u. Alkalien erst beim Kochen löst. — Das mit Essigsäureanhydrid in W. erhaltene Acetylierungsprod. der salzsauren Doppelverb. besteht im wesentlichen aus unreinem Bromisatin. In Ggw. von etwas überschüssiger HCl entsteht mit Essigsäureanhydrid *5-Bromisatin* und *5-Brom-N-acetoxyisatin*. — Mit Phenylhydrazin gibt das salzsaure Doppelsalz in essigsaurer Lsg. *5-Brom-N-oxyisatinphenylhydrazon* und das *5-Bromisatin- α -phenylhydrazon*, $C_{14}H_{16}ON_3Br$, dunkelrote Kryställchen, aus h. Amylalkohol, F. 242—243°, wl., etwas leichter in Aceton; swl. in w. verd. NaOH, die Lsg. wird durch Zn-Staub entfärbt. — *5-Brom-2-nitrosomandelsäurenitril*, $C_8H_5O_2N_2Br$ (B. vgl. den theoretischen Teil), farblose Prismen, aus Essigester, F. 225—226°; ll. in h. Eg., zll. in Aceton, weniger in A., Bzl., Chlf.; gibt beim Kochen mit konz. HCl 5-Bromanthroxansäure. — Das Filtrat des 5-Brom-2-nitrosomandelsäurenitrils liefert beim weiteren Eindampfen 5-Bromisatin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2892—99. 12/11. [20/10.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.)

BUSCH.

Theodor Posner, *Notizen zur Darstellung substituierter Zimtsäuren*. Vf. benötigte zu einer demnächst zu veröfentlichenden Arbeit einer größeren Anzahl substituierter Zimtsäuren und deren Ester. Er teilt einige bei dieser Gelegenheit neu dargestellten Ester, sowie Verbesserungen der bisher üblichen Darstellungsweisen mit.

A. Kernsubstituierte Zimtsäuren. Die Ester der kernsubstituierten Zimtsäuren ließen sich fast stets durch Kochen mit dem betreffenden Alkohol, der mit 10% konz. H_2SO_4 versetzt ist, glatt darstellen. — *o-Nitrozimtsäureäthylester*. Der aus der technischen S. gewonnene Ester enthält noch beträchtliche Mengen p-Ester, die durch starkes Abkühlen der alkoh. Lsg. entfernt werden. — *m-* und *p-Nitrozimtsäure*. Aus Nitrobenzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Kochen. — *o-Aminozimtsäure*. Aus o-Nitrozimtsäure mit ammoniakalischem Eisenvitriol. — *Äthylester*. Aus o-Nitrozimtsäureester in A. mit Zinn und Salzsäure. — *m-Aminozimtsäure*. Dieselbe bildet ein schwer l., essigsäures Salz, $C_9H_9O_3N, C_2H_4O_2$. Gelbliche Krystalle aus W. F. 267° unter Zers., swl. in k. W. und in h. A. — *Äthylester*. Aus m-Nitrozimtsäureester in A. mit Zinn und Salzsäure. — *p-Aminozimtsäureäthylester*. Aus p-Nitrozimtsäureester mit einer HCl gesättigten Lsg. von Zinnchlorür in Eg. — *Acetyl-o-aminozimtsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CONHC_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2H$. Farblose Nadeln aus A. F. 250—251° nach vorherigem Sintern. — *o-Oxyzimtsäure (o-Cumarsäure)*. Beim Kochen von Cumarin mit Natriumäthylat. — *Äthylester*, $C_{11}H_{12}O_3 = HOC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus der S. mit 2%ig. absol. alkoh. HCl. Farblose Krystalle aus W. oder verd. Methylalkohol. F. 85

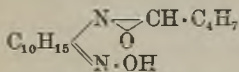
bis 86°, sll. in Laugen, etwas l. in Sodalsg. Die alkal. Lsgg. sind citronengelb. — *m-Oxyzimtsäure*. Aus der Acetylverb. mit NaOH. F. 193°. — *Methylester*. Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 87—88°. — *p-Oxyzimtsäure*. Aus p-Oxybenzaldehyd, Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid beim Kochen. — *Methylester*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$. Hellsandgelbes, krystallinisches Pulver aus 50%ig. Methylalkohol. F. 139—140°. — *o-Acetoxyzimtsäure*. Aus Salicylaldehyd, Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid in schlechter Ausbeute. — *m-Acetoxyzimtsäure*. Aus m-Oxybenzaldehyd, Natriumacetat und 250 g Essigsäureanhydrid durch 7-stdg. Kochen. — *p-Acetoxyzimtsäure* entsteht nicht in analoger Weise, sondern nur aus Natrium-p-oxybenzaldehyd. — *α -o-Methoxyzimtsäure (o-Cumar- α -methyläthersäure)* entsteht gleichzeitig mit ihrem Methylester, wenn man 100 g Cumarin mit 700 g W. u. 55 g NaOH 6 Stdn. kocht u. die kalte filtrierte Lsg. mit 108 g Dimethylsulfat schüttelt. Krystalle aus 50%ig. Eg. — *Methylester*. Öl. Nicht unzers. destillierbar. — *β -o-Methoxyzimtsäure (o-Cumar- β -methyläthersäure)*. Aus Salicylaldehydmethyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Kochen. — *Methylester*. Stark lichtbrechendes, farbloses Öl. Kp.₇₄₆ 303,6° (F. i. D.). — *Salicylaldehydmethyläther*. Aus Salicylaldehyd, Alkali und Dimethylsulfat. Öl. Kp.₇₅₄ 243,4° (F. i. D.). — *m-Methoxyzimtsäure*. Aus m-Methoxybenzaldehyd, Malonsäure und alkoh. NH_3 bei 120°. Hierbei entsteht als Nebenprod. eine nicht näher untersuchte indifferente Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (?). Farbloses Öl. Kp.₇₆₂ 312—318° (F. i. D.). — *m-Methoxybenzaldehyd*. Aus m-Oxybenzaldehyd, Alkali und Dimethylsulfat beim Schütteln. Kp. 232—232,5°. — *m-Methoxyzimtsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Farbloses Öl. Kp.₇₄₈ 305—307° (F. i. D.). — *p-Methoxyzimtsäure*. Aus Anisaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Kochen. — *Methylester*. F. 86°. Kp.₇₅₅ 314—315° (F. i. D.). — *3,4-Dioxyzimtsäure (Kaffeesäure)*. Aus Protocatechualdehyd, Malonsäure u. Eg. im lebhaft siedenden Wasserbad. Bei der Veresterung dieser S. mit Methylalkohol und H_2SO_4 ergab sich ein anormales Verhalten, das noch nicht aufgeklärt wurde. Es entstanden nämlich nebeneinander eine in Sodalsg. unl. und eine sodalösliche Verb. Erstere wurde zuerst als der erwartete Methylester angesehen, ergab aber Analysenresultate, die nicht der erwarteten Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ entsprechen, sondern auf eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (?) hindeuten. Fast farblose Krystalle aus verdünntem Methylalkohol. F. 131—132°. Das zweite Prod. ist der Analyse nach eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, hat also die Zus. des erwarteten Methylesters, ist aber leicht löslich in Sodalsg. und wird durch Mineralsäuren wieder gefällt, enthält also anscheinend noch die intakte Carboxylgruppe. Hellgelbes Pulver aus W. F. 159 bis 160°. — *3-Methoxy-4-oxyzimtsäure (Ferulasäure)*. Aus Vanillin, Malonsäure u. alkoh. NH_3 im lebhaft sd. Wasserbade. — *Methylester*. Krystallinische M. Kp.₁₁ 202° (F. i. D.). F. 63—64°. — *3,4-Methylenedioxyzimtsäure (Piperonylacrylsäure)*. Aus Piperonal, Malonsäure und alkoh. NH_3 im lebhaft sd. Wasserbade. F. 236—238°. — *Methylester*. Farblose Krystalle. F. 133—134°, zwl. in k. A. und Methylalkohol.

B. In der Seitenkette substituierte Zimtsäure. *α -Methylzimtsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus dem Methyl- oder Äthylester durch Verseifung. — *Methylester*. Aus Propionsäuremethylester mit Benzaldehyd und Natriumdraht. Kp. 254°. — *Äthylester*. Analog aus Propionsäureäthylester. Kp. 220—230°. — *α -Äthylzimtsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus buttersaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß bei 100°. F. 114° (erst bei 124° ganz klar). — *Methylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus Buttersäuremethylester, Benzaldehyd und Natriumdraht. Öl. Kp. 250—260°. — *Äthylester*. Analog erhalten. Kp. 225—240°. — *α -Phenylzimtsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus phenylessigsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100°. Krystalle aus A. F. 169—170°. — *Methylester*. Aus Phenylessigsäuremethylester, Benzaldehyd und Natriumdraht.

Kp. über 240°. Krystalle aus verd. A. F. 73°. — β -Methylzimtsäure, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Nach der Vorschrift von RUPE. — *Methylester*. Darst. durch gewöhnliche Veresterung. — β -Äthylzimtsäure, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$. Darst. nach der etwas modifizierten Methode von RUPE und BUSOLT. — *Äthylester*. Farbloses Öl. Kp.₇₅₅ 269—271°. Kp.₂₀ 157° (F. i. D.). — *Methylester*. Kp.₇₅₇ 265—266° (F. i. D.). — β -Phenyl- β -äthylhydracrylsäureäthylester, $C_{15}H_{19}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus Propiophenon, Bromessigester und Zink. Krystalle aus verd. A. F. 35°. — β -Phenyl- β -äthylhydracrylsäure. Aus vorstehendem Ester durch Verseifung mit Natriumäthylat. Die S. ist in unreinem Zustande ziemlich zersetzlich. — β -Phenylzimtsäure, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CO_2H$. Nach der Vorschrift von RUPE und BUSOLT. — *Methylester*. Dickes, farbloses Öl. Kp.₁₃ 194,6—194,8° (F. i. D.).

C. Analoga der Zimtsäure. Furfuracrylsäure, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Aus dem Ester durch Verseifung. — *Äthylester*. Aus Essigester, Furfuröl u. Natriumdraht. Kp. 252°. Gelbe Krystalle vom F. 14°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 425 bis 440. 15/11. [7/9.] Sep. v. Vf. Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

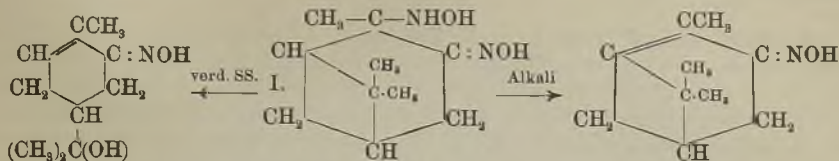
Guido Cusmano, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrosochloride und die Nitrosate. II. o-Hydroxylaminnoxim des α -Pinens*. (Vgl. S. 1221.) Zur Darst. dieses Pinenhydroxylaminnoxims wurden 55 g des nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 245. 251; C. 88. 854) bereiteten Nitrosochlorids in etwa $\frac{3}{4}$ l gleicher Teile von absolutem Methylalkohol und Ä. mit 2 Mol. Hydroxylamin (aus 37,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12,57 g Na in A.) auf dem Wasserbade erhitzt. Das neben etwas *i-Carvoxim* u. *i-Oxydihydrocarvoxim* (s. u.) als Hauptprod. entstehende *Hydroxylaminnoxim*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (Formel I), bildet Nadeln (aus Ä.), bei etwa 140° sich zers., zl. in A. u. Essigester, wl. in Bzl. u. Chlf., l. in sd. W., reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$. Chlorhydrat: a) $C_{10}H_{18}O_2N_2, HCl, H_2O$, hexagonale Täfelchen, bei 100° erweichend u. bei 165° sich völlig zers. b) $C_{10}H_{18}O_2N_2, HCl$ (bei Anwendung trockner HCl und trockenem Ä. als Lösungsmittel der Base), weiß, allmählich sich rötende Nadeln, F. 170°; beide Formen, sl. in A. und W., geben den Lsgg. saure Rk. Sulfat, $(C_{10}H_{16}ON \cdot NHOH)_2H_2SO_4$, Täfelchen, wl. in k. W. *Isonitraminoxim*, aus dem Hydroxylaminnoxim durch HNO_2 . Prismatische Krystalle, F. 127° unter Zers. — *Aldehydderivate des o-Hydroxylaminnoxims des Pinens*.



a) mit *Valerianaldehyd* (Formel nebenstehend). B. bei ganz kurzem Erhitzen einer konz. alkoh. Lsg. von 1 g Oxim und 0,43 g Aldehyd. Krystalle (aus A. + Ä. oder A. + W.), F. 150°, ll. in 5%ig NaOH; hydrolysiert sich in Alkalien und verd. SS., reduziert daher beim Erwärmen oder nach einigem Stehen FEHLINGsche Lsg.; b) mit *Benzaldehyd*, $C_7H_8O_2N_2$, aus 1 g Oxim und 0,53 g Aldehyd in wenig A. Hexagonale Krystalle, F. 167°, ll. in A. und Essigester, swl. in Ä.; zers. sich mit Alkalien und verd. SS.; c) mit *p-Nitrobenzaldehyd*, $C_{17}H_{21}O_4N_3, C_2H_6O$, gelbliche Krystalle, F. 163—165°, wl. in A., Ä. u. Essigester. — *o-Nitrosoisonitrosopinen*, $C_{10}H_{15}(NO) : NOH$. B. aus 3 g Hydroxylaminnoxim in 40 cem 10%ig. H_2SO_4 durch vorsichtigen Zusatz von 1,38 g $K_2Cr_2O_7$ in 50 cem W. unter Eiskühlung. U. Mk. farblose Kryställchen, in dickeren Schichten grünlich, bei 60° explodierend; färbt schwefelsaure Diphenylaminlsg. blau und Phenollsg. grün; l. in verd. Alkali, weit weniger l. in verd. SS. Nimmt beim Stehen im Vakuumexsiccator ein O auf unter B. der gelben *Verb.* $C_{10}H_{16}O_3N_2$. — Auch die Lsg. des Chlorhydrats des Hydroxylaminnoxims liefert mit Eisenaun eine noch nicht näher untersuchte gelbe *Verb.* mit 5,1% Fe, bei 110—120° sich zers.

Zers. des o-Hydroxylaminnoxims des α -Pinens. a) Beim mehrstdg. Kochen von 1 g Base u. 0,45 g Oxalsäure in 10 cem W. am Rückfußkühler wurde neben *i-Carvoxim*, F. 92°, *Oxydihydrocarvoxim*, $C_{10}H_{17}O_3N$, F. 133°, erhalten, das

durch Behandlung mit HNO_2 und dann nach RIMINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 9. I. 212; C. 1900. I. 1025) mit einer wss. alkoh. Semicarbazidlg. in das bereits von WALLACH (LIEBIGS Ann. 291. 356; C. 96. I. 1244) auf anderem



Oxydihydrocarvoxim. o-Hydroxylaminooxim des α -Pinsens. Nitrosopinene.

Wege gewonnene *Semicarbazon*, Krystalle (aus Methylalkohol), F. 174° , übergeführt wurde. Dieses Oxydihydrocarvoxim und das daraus entstehende Carvoxim bilden sich immer, wenn Hydroxylaminooxim in saurem Medium behandelt wird, daher auch bei der Darst. des Oxims (s. o.); b) mit Alkalien. Dabei entsteht *Nitrosopinene*. (Gazz. chim. ital. 40. II. 122—31. 13/10. [5/1.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

L. Bouveault und F. Levallois, *Über die Konstitution des Fenchons*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 126. 212.) Nachzutragen ist folgendes. In der Absicht, vom Apofenchen zum Fenchon zu gelangen, haben Vff. zunächst auf dem Wege über die Mg-Verb. des Apofenchenhydrochlorids das Dihydrofencholenamid, das erste Abbauprod. des Fenchonmoleküls, darzustellen versucht, indem sie auf die Mg-Verb. CO_2 einwirken ließen, dabei aber Derivate erhaltend, welche denen des optisch-aktiven Fenchons sehr ähnlich, aber nicht völlig mit ihnen identisch waren. Wahrscheinlich sind die synthetischen Prodd. Gemische von Stereoisomeren. Die durch Einleiten von CO_2 in die Reaktionsflüssigkeit aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und Apofenchenhydrochlorid erhaltene *Dihydrofencholensäure* zeigte den richtigen Kp., das aus dieser S. gewonnene *Anhydrid* den Kp.₃₀ 202° , also einen um etwa 3° zu niedrigeren Kp., während das aus diesem Anhydrid gewonnene *Amid* den F. 104° anstatt 108° besaß. — *3-Benzoyl-1-isopropylcyclopentan*, Kp.₁₃ 175° . — Das aus dem 3-Benzoyl-3-methyl-1-isopropylcyclopentan durch Einw. von Na-Amid gewonnene Amid vom F. 108° (l. c.: 109°) scheint beim längeren Erhitzen über seinen F. völlig beständig zu sein, während der F. des rac. Amids (116°) bei dieser Behandlung allmählich auf 113° herunterging. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 963—68. 968—73. 5/11.)

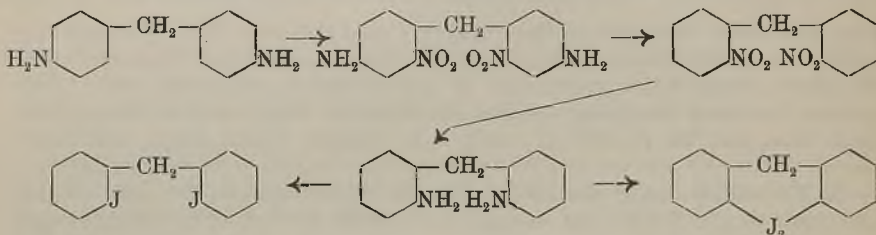
DÜSTERBEHN.

A. Haller und A. Lassieur, *Über zwei optisch-aktive Alkohole und ein drittes Keton im ätherischen Cocosöl*. (Forts. von S. 28.) Aus einer neuen Menge Vorlauf isolierten Vff. mit Hilfe der sauren Phthalate 2 optisch-aktive, sekundäre Alkohole, das d-Methylheptylcarbinol und d-Methylnonylcarbinol. *d-Methylheptylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}$, farblose Fl. von kräftigem Geruch, Kp. 190 — 195° , D_4^{25} 0,823, $[\alpha]_D = +2^\circ 25'$, $n_D^{21} = 1,4249$, Mol.-Refr. = 44,8, ber. 45,0, wird durch Chromsäuregemisch zu Methylheptylketon oxydiert. — *d-Methylnonylcarbinol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, farblose, sirupöse Fl. von aufdringlichem Geruch, Kp. 228 — 233° , D_4^{23} 0,827, $[\alpha]_D = +1^\circ 24'$, $n_D^{28} = 1,4336$, Mol.-Refr. = 54,1, ber. 54,2, wird durch Chromsäuregemisch zu Methylnonylketon oxydiert. — Das alkoholfreie Öl lieferte bei der fraktionierten Dest. außer den bereits bekannten beiden Ketonen (Methylheptyl- u. Methylnonylketon) ein drittes Keton, das bereits von KRAFFT dargestellte *Methylundecylketon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$, F. 29° , Kp. 260 — 265° ; *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ON}_3$, F. 121 — 122° . — Diese Alkohole und Ketone entstehen ohne Zweifel in den Cocoskernen aus einer noch unbekanntem Substanz unter der Einw. eines Enzyms. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 697—99. [24/10.*])

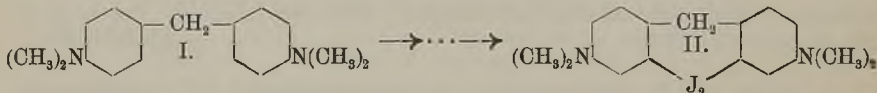
DÜSTERBEHN.

R. Ditmar, *Kautschukchemie*. Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte in den Jahren 1909 u. 1910. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 278—87. November. 12/9. Graz.) BLOCH.

L. Mascarelli, B. Toschi und T. Zambonini, *Über einige neue Derivate des Diphenylmethans*. (Vgl. MASCARELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 562; 17. II. 580; 18. II. 190; 19. II. 308; Chem.-Ztg. 34. 9; C. 1908. I. 133; 1909. I. 374; II. 2005; 1910. I. 512.) I. Mitteilung. Bearbeitet von **B. Toschi**. Bei der bis jetzt allerdings anscheinend ohne Erfolg versuchten Darst. von *Jodoniumbasen* aus dem Di-*p*-diaminodiphenylmethan nach dem folgenden Schema:



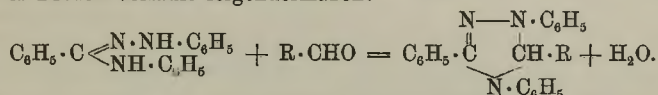
haben Vff. folgende bisher unbekannte Verbb. dargestellt: a) *o,o'*-Dinitro-*p,p'*-dichlorodiphenylmethan, $(\text{NO}_2)_2(\text{Cl})^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{Cl})^2$. B. aus dem nach SCHNITZSPAHN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 315; C. 1902. I. 1351) bereiteten rohen *o,o'*-Dinitro-*p,p'*-diaminodiphenylmethan, $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)^2$, nach der SANDMEYERSCHEN Rk. Gelbliche, rhombische Täfelchen, F. 121—122°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Essigester. Liefert in alkoh. Lsg. mit Sn + HCl das b) *o,o'*-Diamino-*p,p'*-dichlorodiphenylmethan, $(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})^2$, weiße Nadeln (aus W.), F. 130—131°, ll. in A., Ä., Essigester, Bzl., Toluol, zwl. in sd. W.; gibt, in die Tetrazoverb. verwandelt u. dann mit KJ zers., das c) *o,o'*-Dijod-*p,p'*-dichlorodiphenylmethan, $(\text{J})^2(\text{Cl})^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^2(\text{Cl})^2$, weiße Krystalle (aus PAe. u. dann Methylalkohol), F. 77—78°, l. in A., leichter l. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. — II. Mitbearbeitet von **T. Zambonini**. Auch die Umwandlung von Di-*p*-diaminodiphenylmethan (I.) in eine Jodoniumbase (Formel II.) hatte keinen rechten Erfolg. Die



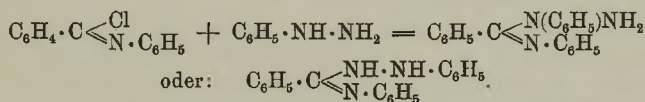
nach PINNOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3162) bereitete *o,o'*-Dinitro-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, $(\text{NO}_2)_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^2$, rote Prismen (aus Essigsäure), F. 195°, wurde durch Zinnchlorür in die entsprechende Aminoverb., F. 141°, übergeführt u. diese durch Zers. der entsprechenden Tetrazoverb. mit KJ, allerdings mit sehr geringer Ausbeute, in das *o,o'*-Dijod-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, $(\text{J})^2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{J})^2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^2$, farblose Blättchen (aus A.), bezw. Nadeln (aus Essigester), F. 123°, l. in sd. A., wl. in PAe., ll. in Chlf. und Bzl., verwandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 338—42. 2/10. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Marcel Godchot, *Hydroderivate des Triphenylmethans*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 173; 1910. I. 536.) Nachzutragen ist folgendes. *KW*-stoff, $\text{C}_{19}\text{H}_{26} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, Fl., Kp_{10} 180°, unl. in W., zl. in A., addiert leicht Brom. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 956—63. 5/11. Montpellier. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

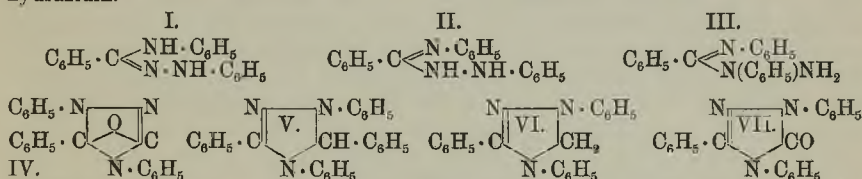
M. Busch und Richard Ruppenthal, *Die isomeren Hydrazidine von Pechmanns*. Nach VON PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2362; C. 95. II. 1077) erhält man das Diphenylbenzalhydrazin bei seiner Darst. aus Benzanilidimidchlorid u. Phenylhydrazin gleichzeitig in den beiden Formen I. u. II. Das nähere Studium dieser Körper hat ergeben, daß sie zueinander nicht im Verhältnis der Desmotropie, sondern der Strukturisomerie stehen. In der Verb. I. liegt ein asymmetrisch disubstituiertes Hydrazin vor, dem die Formel III. zukommt. Dementsprechend liefert die Substanz einerseits mit Aldehyden sehr leicht Hydrazone, andererseits gibt sie unter dem Einfluß von HNO_2 ein N-Atom ab unter B. von Diphenylbenzalamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Für II. bleibt die von v. PECHMANN aufgestellte Formel bestehen, denn der Körper läßt sich durch Oxydation ziemlich glatt in die Azoverb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ überführen. Hier tritt dann die von VON PECHMANN vermutete Tautomerie: $\text{I.} \rightleftharpoons \text{II.}$ deutlich zutage, denn die gleiche Verb. entsteht sowohl aus Anilin und dem Imidechlorid des Benzoylhydrazins, wie auch aus Benzalphenylamidin u. Phenylhydrazin. Mit Aldehyden bildet die Verb. unter Wasseraustritt beständige, durch S. relativ schwer zerlegbare Kondensationsprod. Der Prozeß verläuft folgendermaßen:



Die Rk. zwischen Benzanilidimidchlorid u. Phenylhydrazin verläuft also nach 2 Richtungen, derart, daß das Chlorid entweder am α - oder am β -Stickstoff des Hydrazins eingreift:

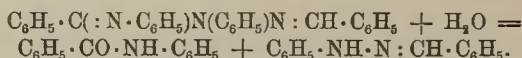


Die erste Verbindung bezeichnen Vff. als α -, die zweite als β -Diphenylbenzalhydrazin.



Nach dem v. PECHMANNschen Verf. erhält man aus 10 g Benzanilidimidchlorid 2,7 g α - und 9,5 g β -Diphenylbenzalhydrazin. Mit gleich gutem Erfolge wie in Lg. kann man in k. A. arbeiten; für die Trennung ist die Beobachtung von Wichtigkeit, daß die α -Verb. ein beständiges essigsäures Salz bildet, d. h. sich auch in ganz verd. Essigsäure glatt löst. — β -Verb. (II.), Krystalle aus H_2S -haltigem A.; F. 174—175°. — Aus der essigsäuren Lsg. fällt durch NH_3 die α -Verb. (I.). Krystalle aus A.; F. 119°. Daneben entsteht wenig Diphenylbenzalamidin in glänzenden Nadeln; F. 144°. — Versetzt man die Lsg. des α -Hydrazidins in verd. Essigsäure mit Nitritlsg. im Überschuß, so fällt Diphenylbenzalamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_6\text{N}_2$, als öliges, langsam fest werdendes Prod. aus; Nadeln aus A.; F. 144°. — Mit Benzaldehyd in k. A. liefert die α -Verb. Benzal- α -diphenylbenzalhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, weiße, zu Büscheln verwachsene Nadeln, die über 155° sich gelb färben u. bei 159—160° schm.; ll. in Bzl., Ä. u. h. A.; wird durch w., verd. H_2SO_4 zersetzt. — In Bzl. lieferte die Hydrazidinbase mit Benzaldehyd unter Er-

wärmung Benzanilid u. ein rötlichgelbes Öl, aus dem durch H_2SO_4 Benzaldehyd abgespalten wurde. Demnach hat die zuerst gebildete Benzalverb. des Hydrazidins in der feuchten Bzl.-Lsg. Hydrolyse erlitten:



m-Nitrobenzal diphenylbenzalhydrazidin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, durch Kochen des Hydrazidins in A. mit m-Nitrobenzaldehyd; gelbe Nadeln aus sd. A.; F. 173°; wl. in Ä. und A., erheblich leichter in Bzl.; ll. in Chlf. — Fügt man zur Lsg. des α -Hydrazidins in trockenem Bzl. überschüssiges Phosgen, so bildet sich sofort unter lebhafter Erwärmung der Fl. ein weißer Nd., der neben dem Chlorhydrat des Hydrazidins das *Triphenylendoxydihydrotriazol* (IV.) enthält; weißes Krystallpulver mkr., wasserheller Prismen aus sd. A. oder Eg.; F. 301—302°; ll. in h. Eg.; l. in sd. A., fast unl. in Bzl. und Ä. Besitzt schwache Basizität und bildet in alkoholischer HCl ein weißes, krystallinisches Salz; gegen Anilin u. gegen Phenylhydrazin indifferent. — β -Diphenylbenzalhydrazidin ist ziemlich empfindlich gegen oxydierende Agenzien; wird schon beim Liegen an der Luft langsam verändert. Behandelt man die w., alkoh. Lsg. mit HgO, so entsteht *Benzolazophenylimino-phenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle aus A.; F. 101—102°; sll. in k. Bzl. und sd. A.; wird auch von PAe. in erheblichen Mengen aufgenommen. — Benzaldehyd wirkt auf β -Diphenylbenzalhydrazidin in der Kälte nicht ein; kocht man dagegen die alkoh. Lsg., so erhält man *Tetraphenyldihydrotriazol* (V.); schwach grünlichgelbe Nadeln aus A.-Ä. beim Verdunsten des Ä.; F. 119—120°; sll. in Ä. und Bzl.; auch ll. in sd. A. u. in Eg. Besitzt geringe Basizität; ein öliges Chlorhydrat wird durch Wasser alsbald zerlegt. In A. + verd. H_2SO_4 findet erst bei längerem Kochen Aufspaltung statt; beim Erwärmen mit 30—40%ig. H_2SO_4 tritt sofort Benzaldehydgeruch auf. — *Triphenyldihydrotriazol* (VI.), aus β -Diphenylbenzalhydrazidin und Formaldehyd beim Erwärmen in A.; derbe, durchsichtige, grünlichgelbe Nadeln auf A.; F. unscharf; beginnt gegen 120° zu erweichen, schm. aber erst bei 124° zu einem klaren Öl; ll. in Ä. und Bzl., schwerer in A. Die Lsgg. in A. fluorescieren gelbgrün, die in Ä. u. Bzl. lichtblau. Beim Tetraderivat ist keine Spur einer Fluorescenz zu beobachten, während sich bei dem Kondensationsprod. aus β -Hydrazidin und Acetaldehyd diese Erscheinung wieder zeigt. Das Triphenylderivat besitzt schwach basische Natur; ist gegen verd. Mineralsäure relativ beständig; 30—40%ig. H_2SO_4 spaltet bei kurzen Aufkochen. — *Triphenyltriazolon* (VII.), aus β -Diphenylbenzalhydrazidin und Phosgen in h. Bzl.; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 223—224°; l. in Chlf., sd. Bzl. u. Eg.; wl. in Ä. und A.; zeigt weder basische noch saure Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3001—11. 12/11. [2/11.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

James F. Norris, Ruth Thomas und B. Marion Brown, *Über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride der aromatischen Reihe und über die Eigenschaften von Verbindungen des Typus $\text{R}_2\text{CCl} \cdot \text{CClR}_2$* . (Vgl. SCHMIDLIN, ESCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1153; C. 1910. I. 1833.) Bezüglich der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in den Verb. R_2CCl_2 gegenüber Metallen, W. und Metalloxyden ergab sich allgemein folgendes. Sind die substituierenden Radikale positiv oder auch stark negativ, so reagiert das Halogen mit Metallen u. gewissen Oxyden nur schwer. Je negativer das Radikal wird (vom positiven Ende der Reihe angefangen), desto mehr wächst zunächst seine Reaktionsfähigkeit. Bei weiterer Steigerung des negativen Charakters der Radikale wird dann die Stabilität der Verb. wieder größer. — Durch Einw. von Hg auf gewisse aromatische Ketonchloride lassen sich tetraarylierte Äthylendichloride, $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}(\text{Cl})\text{R}_2$, darstellen.

Zur direkten Gewinnung dieser Stoffe aus den ungesättigten KW-stoffen erwies sich Sulfurylchlorid (in Ggw. von wenig Eg.) als ein besonders geeignetes Hilfsmittel. Auch direktes Anlagern von Chlor an den ungesättigten KW-stoff führte zum Ziele. — Charakteristisch für das Tetraphenyläthylendichlorid ist die Fähigkeit, sich mit CCl_4 , Chf. , sowie auch mit Sulfurylchlorid zu gut krystallisierenden Additionsprodd. zu vereinigen.

Beim Erhitzen des Tetraphenyläthylendichlorids erfolgt Zers.; je nach der eingehaltenen Temp. variieren die dabei entstehenden Reaktionsprodd.; bei ca. 180° bildet sich 4-Chlortetraphenyläthylen als Hauptprod.; höhere Temp. bewirkt das gleichzeitige Entstehen von Tetraphenyläthylen. — Die Darst. von Hexaphenyläthan durch Umsetzung des Tetraphenyläthylendichlorids mit Phenylmagnesiumbromid gelang nicht; man erhielt ein Gemisch von Tetraphenyläthylen und 4-Phenyltetraphenyläthylen. Letztere Verb. wurde auch synthetisch gewonnen durch Erhitzen von 4-Phenylbenzophenonchlorid mit Diphenylmethan. Die Entstehung dieses KW-stoffs bei der GRIGNARDSchen Rk. ist besonders interessant, weil hier das Phenylmagnesiumbromid die Einführung der Phenylgruppe in einen Ring bewirkt, der kein Halogenatom enthält; ähnlich scheint der Verlauf bei Methylmagnesiumjodid zu sein. — Durch Einw. von Metallen auf Benzophenonbromid entsteht nur Tetraphenyläthylen, kein Tetraphenyläthylendibromid. Da die Darst. des letzteren Prod. auch BEHR nicht gelang, so ist anzunehmen, daß sich zwar Chlor, nicht aber Brom, an die Doppelbindung des Tetraphenyläthylens anlagern läßt.

Bei dem Vers., die Halogenatome im Tetraphenyläthylendichlorid durch Phenyle zu ersetzen durch Erhitzen mit Brombenzol und Natrium, ergab sich nur Tetraphenyläthylen. — Wie schon SCHMIDLIN, ESCHER fanden, tritt bei Einw. von AlCl_3 auf Tetraphenyläthylenchlorid u. Bzl. letzteres nicht in Rk.; der H des austretenden HCl stammt aus den Phenylgruppen des Tetraphenyläthylendichlorids; die p-H-Atome sind an der Rk. wahrscheinlich unbeteiligt. — Analog der B. von Triphenylmethyl erhält man Pentaphenyläthan durch Einw. von Zn auf Triphenylmethylchlorid und Diphenylbrommethan in Essigester; wegen der Unbeständigkeit der Substanz ist die Ausbeute nur gering. — Mit Sulfurylchlorid liefert Triphenylmethyl Triphenylmethylchlorid; Pentaphenyläthan ergibt gleichfalls Triphenylmethylchlorid, daneben Diphenylchlormethan (?). Tetraphenyläthan reagiert nicht mit Sulfurylchlorid. — Letzteres Mittel ist sehr dazu geeignet, *Hydroxylgruppen gegen Chlor auszutauschen*; Triphenylcarbinol geht leicht in Triphenylmethylchlorid über; analog reagiert Trinitrotriphenylcarbinol.

In allen Solvenzien, welche ZnCl_2 leicht lösen, wirkt Zink auf Benzophenonchlorid leicht ein. Ist bei Verwendung von Essigester als Lösungsmittel keine Feuchtigkeit zugegen, so entsteht Tetraphenyläthylen; bei Ggw. von W. erhält man α -Benzpinakolin (F. 178—179°), das wahrscheinlich der Einw. von W. auf das primär entstehende Tetraphenyläthylendichlorid seine B. verdankt. Bei Verwendung von Silber an Stelle von Zn ist der KW-stoff Hauptprod. — Anders verläuft die Rk. mit Quecksilber in CS_2 ; hier bildet sich hauptsächlich Tetraphenyläthylendichlorid. Benzophenonbromid und Hg in CS_2 liefert Tetraphenyläthylen. — Zweitägiges Kochen von Benzophenonchlorid oder -bromid mit Mg + wenig Jod in Ä. bewirkte keine Umsetzung. — 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthylen, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$, durch Schütteln von 4,4'-Dichlorbenzophenon mit Zn in trockenem Essigester; F. 216—217° (aus Aceton umgelöst). — 4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid liefert mit Hg in Essigester 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthylendichlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$, Krystalle aus $1\text{CS}_2 + 3$ Essigester; F. 190—191°. — Bei 2-Chlor- u. 2,4'-Dichlorbenzophenonchlorid scheint die Umsetzung mit Metallen nicht so einfach zu verlaufen. — 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid trat nicht in Rk.; die Umsetzung zwischen Zn u. 4-Nitrobenzophenonchlorid verlief normal.

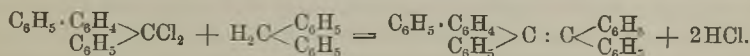
Fluorenonchlorid, durch Erhitzen von Fluorenon mit PCl_5 auf 150° ; lange, strohgelbe Nadeln aus PAe. oder Lg.; F. $101,5-102,5^\circ$; wird durch mehrstündiges Erwärmen mit A. in Fluorenon zurückverwandelt. — Läßt man Fluorenonchlorid 4 Tage in Essigester mit Ag stehen, so bildet sich *Bis-diphenyläthylen*; durch Einw. von Hg entsteht *Bis-diphenyläthylendichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, farblose Nadeln aus Essigester; F. $228-236^\circ$ unter Entw. von HCl. — Die gleiche Substanz läßt sich gewinnen durch Erwärmen von Bis-diphenyläthylen mit Sulfurylchlorid, das eine Spur Eg. oder Acetanhydrid enthält. — Wird Tetraphenyläthylen in sd. Sulfurylchlorid gelöst, so entsteht unter Gasentw. ein Additionsprod. von Tetraphenyläthylendichlorid mit Sulfurylchlorid; Krystalle; F. variiert (z. B. $134-135^\circ$ unter Zers.); wenig beständig; gibt an der Luft, sowie beim Umlösen Sulfurylchlorid ab. — Mit Hilfe von Sulfurylchlorid konnte die Anlagerung von Chlor auch bei folgenden Verb. bewirkt werden: 4-Chlortetraphenyläthylen, 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthylen, 4-Phenyltetraphenyläthylen u. Bis-diphenyläthylen.

Leitet man Chlor in eine k. CCl_4 -Lsg. von Tetraphenyläthylen ein, so kristallisiert das Additionsprodukt von Tetraphenyläthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 2CCl_4 ; Ausbeute fast quantitativ; kaum l. in CCl_4 ; kann aus h. CCl_4 oder aus CS_2 umgelöst werden; verliert bei Zimmertemp. langsam den CCl_4 ; bei $90-100^\circ$ wird der CCl_4 größtenteils innerhalb 24 Stdn. abgegeben; F., je nach Art des Erhitzens, $170-179^\circ$ unter Gasentw. Die gleiche Verb. erhält man beim Umkristallisieren von Tetraphenyläthylendichlorid aus CCl_4 . — In analoger Weise gewinnt man das Additionsprodukt mit Chloroform, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 2CHCl_3 , große, glänzende, durchsichtige Krystalle aus Chlf.; l. in Chlf.; wird an der Luft rasch trübe und opak; verliert das Chlf. bei 100° in 1 Std., bei Zimmertemp. in $3\frac{1}{2}$ Stdn. — Man bereitet Tetraphenyläthylendichlorid am besten in der Weise, daß man Tetraphenyläthylen in Chlf. mit Cl behandelt und das Additionsprod. an der Luft stehen läßt. — Das gleiche Additionsprod. läßt sich auch gewinnen durch Umlösen von Tetraphenyläthylendichlorid aus Chlf. — Durch die Anhäufung von 6 negativen Gruppen an 2 Äthan-C-Atomen ist das Mol. des Tetraphenyläthylendichlorids instabil geworden; es zerfällt bei 100° langsam, bei 160° sehr rasch. Die sich bildenden Prodd. variieren mit der Zersetzungstemp.; bei $170-174^\circ$ erhält man 4-Chlortetraphenyläthylen und Tetraphenyläthylen.

Um festzustellen, ob geschm. Tetraphenyläthylendichlorid vom Luftsauerstoff angegriffen wird, erhitze man bis 175° unter Überleiten eines trockenen Luftstromes. Dabei entsteht unter Abspaltung von HCl 4-Chlortetraphenyläthylen neben wenig Tetraphenyläthylen. — Als die Luft durch CS_2 ersetzt wurde, entstand viel Tetraphenyläthylen; desgleichen beim Erhitzen des Additionsprod. mit CCl_4 . — Beim Erwärmen unter Nitrobenzol erhält man 4-Chlortetraphenyläthylen. Kocht man mit Dimethylanilin, so entsteht fast ausschließlich Tetraphenyläthylen. — Vf. konnten bei ihren Verss. keinen Anhalt gewinnen für die Entstehung des von SCHMIDLIN, ESCHER beim Erhitzen von Tetraphenyläthylendichlorid beobachteten *Monochlorids* $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}$; das bei $166-167^\circ$ schm. Reaktionsprod. erwies sich als 4-Chlortetraphenyläthylen. Chromsäure oxydiert diese Substanz zu 4-Chlorbenzophenon und 4-Chlor- α -benzpinacolin. (?) — Das 4-Chlortetraphenyläthylen konnte auch synthetisch dargestellt werden durch Erhitzen von 4-Chlorbenzophenonchlorid und Diphenylmethan; die Substanz ist ll. in h. A. und Eg., l. in Bzl.

Die *Chloradditionsprodd.* des *Bisdiphenyläthylens*, des *4-Phenyltetraphenyläthylens* und des *4-Chlortetraphenyläthylens* zers. sich beim F. unter Abgabe von HCl; 4,4',4'',4'''-Tetrachlortetraphenyläthylendichlorid kann dagegen auch unzers. über den F. erhitzt werden. Augenscheinlich tritt also nur dann Zers. ein, wenn

hierbei ein Chloratom in die p-Stellung zu den Äthankohlenstoffatomen wandern kann. — Wird Teträphenyläthylendichlorid mit A. erwärmt, so werden die Halogenatome gegen O ausgetauscht unter B. von α -Benzpinakolin; letzteres wird durch Acetylchlorid in β -Benzpinakolin verwandelt. Enthält das α -Pinakolin Cl, so scheint der Übergang in die β -Form verhindert zu werden. — Flüssiges Brom reagiert mit Teträphenyläthylendichlorid sehr energisch unter B. von *Tetrabromteträphenyläthylen*. — Wie bereits SCHMIDLIN, ESCHER, erhielten Vff. durch Einw. von *Aluminiumchlorid* auf Teträphenyläthylendichlorid und Bzl. 9,10-Diphenylphenanthren. — 4,4',4'',4'''-Tetrachlorteträphenyläthylendichlorid liefert Tetrachlor-9,10-diphenylphenanthren (?); Nadeln aus CS₂; Krystalle aus Aceton-Bzl.; F. 254—255°. — Vff. schildern eingehend die bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid (und -jodid) auf Teträphenyläthylendichlorid angewendete Arbeitsweise; die Ergebnisse waren andere, als die von SCHMIDLIN, ESCHER beobachteten. Man erhielt regelmäßig ein Gemisch von Teträphenyläthylen und 4-Phenylteträphenyläthylen. Letzterer KW-stoff ließ sich auch synthetisch gewinnen durch 4-stdg. Kochen von 4-Phenylbenzophenonchlorid mit Diphenylmethan:



Krystalle aus Bzl. + A.; F. 189—190°; Kp.₆₀₋₇₀ 315—320°. Liefert bei der Oxydation mit H₂CrO₄ 4-Phenylbenzophenon, bezw. 4-Benzoylbenzoesäure.

Das für die Synthese erforderliche *4-Phenylbenzophenonchlorid* erhielt man aus 4-Phenylbenzophenon und PCl₅ bei 140°; Krystalle aus PAe.; F. 45—47°; bei der Vakuumdest. erfolgt partielle Zers. — Ein *Tetranitroderivat*, C₂₂H₂₀O₈N₄, entsteht beim Erwärmen des 4-Phenylteträphenyläthylens mit HNO₃ (1,40); gelbe Krystalle aus sd. Aceton; F. 278—280°; wl. in sd. Aceton. — 4,4',4'',4'''-Tetrachlorteträphenyläthylendichlorid liefert durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid 4,4',4'',4'''-Tetrachlorteträphenyläthylen. Zum Schluß beschreiben Vff. noch einige, vielfach ausgetestete Darstellungsmethoden: Teträphenyläthylen (aus Diphenylmethan und Benzophenonchlorid); Benzophenonchlorid (aus Benzophenon und PCl₅ oder aus CCl₄, AlCl₃ und Bzl. in CS₂); Benzophenon (aus Bzl., Benzoylchlorid und AlCl₃ in CS₂); *Diphenylbrommethan* (aus Diphenylmethan u. Brom bei 150—160°; Kp.₂₃ 183°) und Teträphenyläthan (aus Diphenylbrommethan und Zn in Essigester). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2940—59. 12/11. [1/10.] Boston [Mass.]. SIMMONS College.)

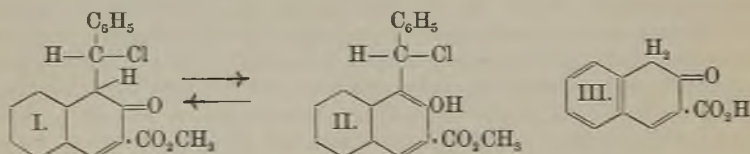
JOSEF.

A. Bistrzycki und Louis Mauron, Entcarbonylierung der durch Paarung von Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden tertiären Säuren. (Vgl. BISTRZYCKI, v. WEBER, S. 1298.) Die tertiären SS. vom Typus der *Benzylidiphenyllessigsäure*, (C₆H₅)₂C(CO₂H)·CH₂·C₆H₅, spalten beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ zwar leicht u. reichlich CO ab, jedoch nur zu ²/₃—³/₄ der berechneten Menge; die Reaktionsprod., anscheinend sekundär entstandene Sulfosäuren oder Aldehydschwefelsäuren, sind ll. in W. — Die Darst. der Benzylidarylessigsäuren erfolgte durch Kondensation von Phenylbrenztraubensäure und aromatischen KW-stoffen mittels abgekühlter konz. H₂SO₄; Toluol, Äthylbenzol u. o-Xylol reagieren leicht, Benzol u. m-Xylol nur mangelhaft.

Experimentelles. Zur Darst. von *Phenylbrenztraubensäure* wurde die Methode von ERLENMEYER JUN. (LIEBIGS Ann. 271. 173; 333. 228; C. 92. II. 651; 1904. II. 1387) angewandt. — α -Benzyl-4,4'-ditolylessigsäure (α , α -Di-p-tolyl- β -phenylpropionsäure), C₂₃H₂₂O₂ = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₄(CH₃)₂)·CO₂H, aus Phenylbrenztraubensäure u. Toluol in konz. H₂SO₄ bei —10 bis —3°; farblose Nadelchen oder Prismen (aus A.), F. 176°; ll. in k. Bzl. u. Ä., zwl. in sd. Lg. — Ag·C₂₃H₂₁O₂, weißer Nd.,

ziemlich lichtbeständig, etwas l. in sd. W. — *Methylester*, $C_{24}H_{24}O_2$, farblose Prismen (aus sd. CH_3OH), F. 117°; zll. in sd. CH_3OH . — In konz. H_2SO_4 löst sich Benzyl-ditolylelessigsäure bei Zimmertemp. mit orangegelber Farbe unter langsamer Kohlenoxydentw., die bei 30° lebhaft wird. — α -Benzyl-di-p-äthylphenylelessigsäure, $C_{25}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$, aus Äthylbenzol wie die homologe S.; Nadeln (aus A.) oder Prismen (aus Eg.-W.), F. 183–184°; ll. in k. A. und Eg. — *Äthylester*, $C_{27}H_{30}O_2$, mkr. Prismen (aus A.), F. 61°; ll. in k. A. — α -Benzyl-di-o-xylylessigsäure, $C_{25}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_3(CH_3)_2)_2 \cdot CO_2H$, aus Phenylbrenztraubensäure und o-Xylol mit konz. H_2SO_4 unter -5° ; Nadeln (aus k. A.), F. 160°; ll. in k. A. Orangegelb l. in konz. H_2SO_4 unter langsamer CO-Entw., die beim Erwärmen rasch zunimmt. — *Methylester*, $C_{26}H_{28}O_2$, mkr. Prismen (aus Lg.), F. 96–97°; sll. in k. Bzl., weniger in CH_3OH . — Beim Erhitzen über ihren F. entw. die 3 obigen SS. kein CO_2 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2883–89. 12/11. [15/10.] Freiburg i. Schweiz. L Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Franz Friedl, Über 2,3-Oxynaphthoesäure und deren Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. 2,3-Oxynaphthoesäure kondensiert sich analog dem Phenylaceton (vgl. GOLDSCHMIEDT, KNÜPFER, Monatshefte f. Chemie 19. 406; C. 98. II. 978) mit Benzaldehyd und trockenem Chlorwasserstoff zu 1-Chlorbenzyl-2-keto-1-dihydro-naphthalincarbonsäuremethylester-3 = I., der auch tautomer als 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 (II.) zu reagieren vermag. Die Rk. ist ein Argument für die MÖHLAUSche Formulierung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3100; C. 96. I. 442) der 2,3-Oxynaphthoesäure (III.). — Verb. I., die das Cl in α -Stellung zu zwei aromatischen Kernen enthält, zeigt große Reaktionsfähigkeit gegen W., Alkohole, Phenole, NH_3 u. Amine; das Cl wird sehr leicht gegen OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 , NH_2 , NHC_6H_5 ausgetauscht.



Experimenteller Teil. 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester, $C_{15}H_{10}O_3$, entsteht aus der S. in absol. A. mit HCl-Gas unter 70°; hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 73°; riecht aromatisch, ist ll. in A., Ä., Lg., Bzl., Eg., gibt mit neutralisierter Eisenchloridlsg. eine blaue Rk. Gelb l. in verd. Alkalien, zerfällt dabei schon in der Kälte zum größten Teil. — Zur Darst. von 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{19}H_{15}O_3Cl = I.$, leitet man in eine gekühlte Lsg. von 1 Mol. Naphthoesäuremethylester in 5 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. HCl; Ausbeute 85%. Schwach gelbe, mkr. Prismen (aus Bzl.), F. 160–161°; spaltet bei höherer Temp. HCl ab, zers. sich vollständig bei 220–225°. Gibt mit verd. neutralisierter $FeCl_3$ -Lsg. eine grüne Rk. — 1-Brombenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{19}H_{15}O_3Br$, entsteht analog I. mit trockenem HBr ; mikrokrystallinisch, hellgelb (aus Bzl.), F. 183°. — 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{19}H_{16}O_4$, aus I. mit sd. W. oder feuchtem Silberoxyd; schwach gelbliche, nadelförmige Prismen (aus Bzl.), F. 174–175°. — 1-Acetoxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{21}H_{18}O_5$, aus der Hydroxylverb. mit sd. Essigsäureanhydrid; schwach gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 136–137°. — Durch 3-stdg. Kochen von I. mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat erhält man 1-Acetoxybenzyl-2-acetoxy-naphthoesäuremethylester-3; weißes, amorphes Pulver (aus Bzl.-Pae.), F. 70–73°; gibt in alkoh. Lsg. keine Eisenrk. — 1-Oxymethylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{20}H_{18}O_4$, durch 4-stdg. Kochen von I. mit absol. CH_3OH ;

gelbliche Prismen (aus Bzl. + A.), F. 177°. — *1-Oxyäthylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{21}H_{20}O_4$, aus I. mit sd. absol. A.; schwach gelbstichige, wollige Nadeln (aus A.), F. 116—117°.

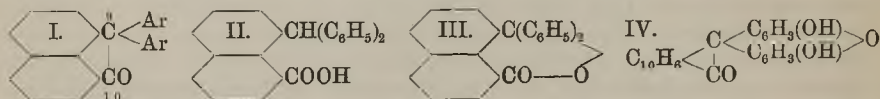
Durch 2-stdg. Kochen von I. mit Phenol in Bzl. entsteht *1-Oxyphenylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{20}O_4$; mkr. Prismen (aus Bzl. + A.), F. 188°. — *1-Aminobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{17}O_3N$, aus I. in Bzl. mit trockenem NH_3 ; schwach gelbe, mkr. Prismen (aus Chlf. + A.), F. 220°; ll. in Bzl., wl. in A. — *1-Anilinobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{25}H_{21}O_3N$, aus I. in sd. Bzl. mit 3 Mol. Anilin; Prismen (aus Chlf.), F. 214°. Gibt mit HCl-Gas in Chlf. das Chlorhydrat, $C_{25}H_{23}O_3NCl$; weiße Nadeln, F. 175° unter Zers. — *1-Benzyl-2-oxynaphthoesäure-3*, $C_{18}H_{14}O_3$, entsteht durch 2-stdg. Erhitzen von I. mit Essigsäureanhydrid und HJ; gelbe Nadeln (aus Toluol), F. 224°; gelb l. in konz. H_2SO_4 , gibt mit verd. Eisenchloridlsg. eine blaue Farbenrk. Mit Metallsalzen entstehen wl., amorphe Ndd. — Durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man *1-Benzyl-2-acetoxynaphthoesäure-3*, $C_{20}H_{16}O_4$; weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 166°; gibt keine Eisenrk. Mit Metallsalzen entstehen wl. Ndd. — *1-Benzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_{16}O_3$, aus dem Silbersalz mit CH_3J in Bzl., mkr. gelbe Nadeln (aus A.), F. 107°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine blaue Färbung. (Monatshefte f. Chemie 31. 917—32. 24/9. [7/7.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

M. Zsuffa, *Über einige Derivate des Acenaphthenchinons*. Im Acenaphthenchinon läßt sich ein Sauerstoffatom sehr leicht durch verschiedene Gruppen ersetzen; in Ggw. von $AlCl_3$ kondensiert es sich leicht mit aromat. KW-stoffen, wobei an Stelle des einen Sauerstoffatoms zwei Aryle treten, u. Verbb. vom Typus I. entstehen; noch glatter verläuft die Rk. bei Anwendung von Dichloracenaphthenon an Stelle des Chinons. Auch mit Dimethylanilin bei Ggw. von Chlorzink oder konz. HCl reagiert es leicht, wobei ein O durch zwei Dimethylanilinreste ersetzt wird.

9-Diphenylacenaphthenon, $C_{24}H_{16}O$ (entsprechend Formel I.), B. aus Acenaphthenchinon u. Bzl. mit $AlCl_3$ bei Wasserbadtemp. oder aus Dichloracenaphthenon, Bzl., $AlCl_3$ und CS_2 zuerst unter Eiskühlung, dann bei 50—60°; farblose Nadelchen, aus Eg., F. 174°; l. in Eg., ll. in Bzl., swl. in A. — *1-[Diphenylmethyl]-8-naphthoesäure*, $C_{24}H_{18}O_2$ (II.), B. aus Diphenylacenaphthenon beim Kochen mit KOH in W. + A.; farblose, prismatische Blättchen, aus A. oder Eg. + etwas W., F. 227°. — *Diphenyl- α -naphthylmethan*, $C_{23}H_{18} = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5)_2$, B. aus [Diphenylmethyl]-naphthoesäure bei der Dest. mit Barythydrat im Vakuum; farblose Nadeln, aus Eg., F. 150°. — *Naphthalophenon (Diphenyl-naphthalid)*, $C_{24}H_{16}O_2$ (III.), B. aus [Diphenylmethyl]-naphthalincarbonsäure in Eg. beim Kochen mit Chromsäure; farblose Nadeln, aus A., F. 204°; l. in Eg., wl. in A., unl. in Soda und Alkalien. — *9-Dichlordiphenylacenaphthenon*, $C_{24}H_{14}OCl_2$. B. wie I. unter Verwendung von Chlorbenzol; farblose Nadelchen, aus Eg., F. 151°; ll. in Bzl., swl. in A. — *1-[Dichlordiphenylmethyl]-8-naphthoesäure*, $C_{24}H_{16}O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COOH)[CH(C_6H_4Cl)_2]$, B. aus Dichlordiphenylacenaphthenon wie II.; farblose Blättchen, aus A. + W., F. 224—225°; ll. in Soda und Alkalien.

9-[Tetramethyldiaminodiphenyl]-acenaphthenon, $C_{28}H_{26}ON_2$ (analog Formel I.), B. aus Acenaphthenon mit Dimethylanilin und konz. HCl bei 150°; gelbe Blättchen oder Nadeln, aus Bzl. + A., F. 204—205°; ll. in Bzl., fast unl. in A.; sll. in Mineralsäuren, swl. in verd. Essigsäure, leichter in Eg.; die Lsg. in Eg. färbt sich durch Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Natriumbichromat) malachitgrün, die Färbung verschwindet schon bei der Verdünnung mit W.; wird durch sd. alkoh. Kali nicht verändert. $C_{28}H_{26}ON_2 \cdot 2HCl$: Nadeln, aus A. + Ä., gibt mit W. die Base zurück; verliert bei 100° die gesamte HCl. Pikrat, $C_{28}H_{26}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$: citronengelbe Krystalle, aus Aceton + A. Bisjodmethylat, $C_{28}H_{26}ON_2 \cdot 2CH_3J$: B. bei 100°;

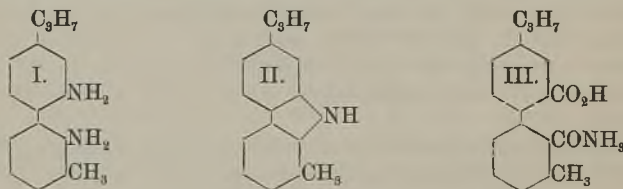
schwach gelb gefärbte Krystalle, F. 224—225° (Zers.). — 1-[Tetramethyldiaminodiphenylmethyl]-8-naphthoesäure, $C_{28}H_{28}O_2N_2$, B. aus der vorher beschriebenen Verb. mit KOH in Amylalkohol bei Siedetemp.; schwach gelblich gefärbte Nadeln, aus Aceton + A. oder W., F. 260—262°; ll. in SS. und Alkalien. — [Tetramethyldiaminodiphenyl]- α -naphthylmethan, $C_{27}H_{28}N_2$, B. aus vorstehender Verb. mit Barythydrat bei der Dest. im Vakuum; gelblich gefärbte Nadeln, aus A., F. 161—162°; zeigt die Eigenschaften des Tetramethyldiaminotriphenylmethans; kann leicht zu dem dem Malachitgrün entsprechenden Naphthylmalachitgrün oxydiert werden. — Anhydridresorcinacenaphthenon, $C_{24}H_{11}O_4$ (IV.), B. aus Aenaphthenchinon mit



Resorcin und wasserfreiem Chlorzink bei 180°; ziemlich hell gefärbtes, amorphes Pulver, aus Eg. + W.; ll. in Alkalien mit gelbroter Farbe u. grüner Fluorescenz; unl. in Soda. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2915—22. 12/11. [24/10.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Paul Lux, *Weitere Versuche über das Reten*. Die Stellung der Seitenketten des Retens ist durch BUCHER (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 374; C. 1910. I. 1530) ermittelt worden; in den in der vorläufigen Mitteilung des Verfassers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 688; C. 1910. I. 1616) angegebenen Strukturformeln ist dementsprechend statt R die Isopropylgruppe in 7-Stellung und statt R' CH_3 in 1-Stellung einzusetzen. — Nachzutragen ist folgendes: 3'-Methyl-4-isopropyl-diphenyl-2,2'-diamin, $C_{16}H_{20}N_2$ (I.), aus dem 3'-Methyl-4-isopropyl-diphenamid mit Bromlauge am Wasserbad; weiße Krystalle (aus CH_3OH), F. 89—90°. — $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$, Krystalle (aus W. u. CH_3OH), F. nach vorheriger Schwärzung über 240°. — Bessere Ausbeuten und ein reineres Diamin erhält man, wenn man mit Natrium-methylat und Br zunächst das Urethan (weiße Krystalle aus CH_3OH , F. 239—241°, unl. in W.) darstellt u. dieses durch Dest. mit der 5-fachen Menge gelöschten Kalks in das Diamin überführt.

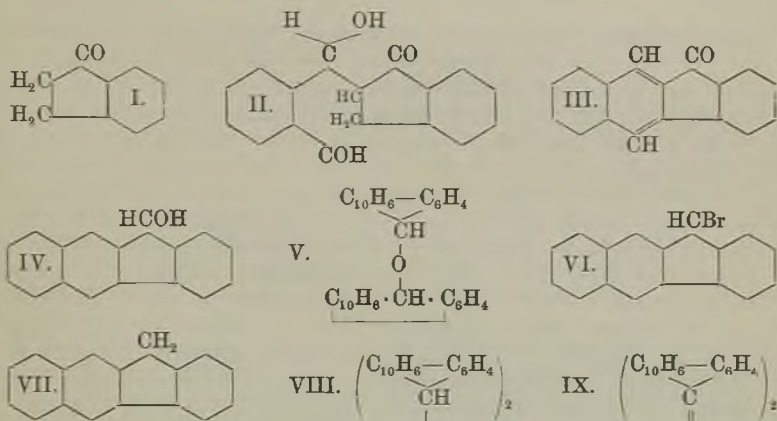
Durch Diazotieren des Diamins und Eintragen der Lsg. in k., alkal. Zinnchlorürlsg. erhält man nicht das erwartete 3'-Methyl-4-isopropyl-diphenyl, sondern Methylisopropylcarbazol, $C_{16}H_{17}N$ (II.); fettglänzende Schüppchen (aus PAe.), F. 124° (korr.). Gibt mit w., konz. H_2SO_4 Blau- bis Grünfärbung. Pikrat, rote Krystalle (aus CH_3OH und Bzl.), F. 166—167° (korr.). — 3'-Methyl-4-isopropyl-diphen-2-amid-säure-2', $C_{18}H_{19}O_2N$ (III.), entsteht bei der Verseifung des 3'-Methyl-4-isopropyl-



diphen-2'-amidsäurenitrils-2 neben 3'-Methyl-4-isopropyl-diphenamid in geringer Menge; Krystalle (aus Bzl.), F. 198—199° (korr.). (Monatshefte f. Chemie 31. 939 bis 949. 24/9. [7/7.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Johannes Thiele und Alexis Wanscheidt, *Über Abkömmlinge des Isonaphthofluorens (o-Phenylen- β,β -naphthylmethans)*. Die nähere Unters. des o-Phenylen-

β,β -naphthylenketons (kürzer als *Isonaphthofluorenon* zu bezeichnen; vgl. THIELE, SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. 369. 288; C. 1909. II. 2167) bestätigte seine völlige Analogie mit dem Fluorenon. Bei der Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit *Hydrindon* (I.) entsteht zunächst ein Additionsprod. mit Aldehydeigenschaften, wahrscheinlich *o*-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -hydrindon (II.). Durch Kochen mit Alkali geht dieses in *Isonaphthofluorenon* (III.) über. Es liefert bei der Reduktion einen sekundären Alkohol, das *Isonaphthofluorenonol* (IV.), welcher leicht in *Diisonaphthofluorenyläther* (?) (V.) übergeht und mit HCl oder HBr das *Isonaphthofluorenylchlorid*, bezw. -bromid (VI.) gibt. Durch Reduktion des Bromids entsteht *Isonaphthofluoren* selbst (VII.); mit NaJ in Aceton nach FINKELSTEIN (S. 28) wird das Br herausgenommen, es bildet sich *Diisonaphthofluorenyl* (VIII.). Weiter gelingt die Abspaltung von HBr in Acetonlsg. mit methylalkoh. KOH zu *Bisphenylenbis- β,β -naphthylenäthen* (IX.). Auf die gleiche Weise läßt sich aus *9*-Bromfluoren glatt *Dibiphenylenäthen* gewinnen. Das *Bisphenylenbisanaphthylenäthen* geht durch Reduktion mit Na und Amylalkohol leicht in *Diisonaphthofluorenyl* (VIII.) über und entsteht aus diesem, sowie aus *Isonaphthofluoren* selbst durch Erhitzen mit PbO.



Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *Hydrozimsäurechlorid*; stellt man besser (und fast quantitativ) mit Thionylchlorid dar als mit PCl₅. — α -*Hydrindon* (I.); es wird das Verf. zur Darst. nach KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 65. 485; C. 94. II. 92) verbessert; F. 40°. — *o*-Aldophenyl- β -oxymethyl- α -hydrindon (?), C₁₇H₁₄O₃ (II.); weiße Nadelchen (aus A. u. etwas Aceton); F. 185° unter Zers.; II. in Aceton, Bzl. u. Essigester, kaum l. in Ä. u. PAe.; gibt in alkoh. Lsg. mit NH₃ auf Zusatz von Kali eine sehr intensive Farbrk. (grün, blau oder rot); reduziert alkal.-ammoniakal. Silberlsg. rasch; l. in konz. H₂SO₄ mit braun-gelber Farbe; gibt durch Kochen mit methylalkoh. Kali *Isonaphthofluorenon*, C₁₇H₁₁ON (III.); die Darst. erfolgt direkt aus *o*-Phthalaldehyd und *Hydrindon* mit methylalkoh. KOH; gelbe Nadelchen (aus A.); F. 152°. — *Oxim*, C₁₇H₁₁ON; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 231°. — Das Keton gibt in A. mit KOH und Zinkstaub oder mit Na-Amalgam *Isonaphthofluorenonol*, C₁₇H₁₂O (IV.); farblose Tafeln (aus Lg. oder Bzl.); F. 185°; II. in A., Ä., Aceton und Chlf.; geht bei der Oxydation in das Keton zurück; konz. H₂SO₄ löst mit tief violetter Farbe, welche mit wenig W. rein blau wird. — *Acetat*, C₁₉H₁₄O₂; weiße, II. Nadelchen (aus PAe. von 60–70°); F. 97°; färbt sich über 150° rötlich, bei 250° entsteht unter Entweichen von Essigsäure eine tiefrote Fl. (wohl *Bisphenylenbisanaphthylenäthen*?). — *Diisonaphthofluorenyläther* (?), C₃₄H₂₂O (V.); aus *Isonaphthofluorenonol* in Essigsäureanhydrid und konz. H₂SO₄ oder

beim Erhitzen auf hohe Temperatur; amorph (aus Bzl. + PAe.); schmilzt unscharf bei 300°.

Isonaphthofluorenylbromid, $C_{17}H_{11}Br$ (VI.); aus reinem Isonaphthofluorenol in h. Eg. und Eg.-HBr; farblose Nadelchen (aus Lg.); F. 162° unter Zers.; ll. in Aceton; l. in konz. H_2SO_4 mit der violetten Farbe des Carbinols. — *Isonaphthofluorenylchlorid*, $C_{17}H_{11}Cl$; entsteht in Eg. mit HCl-Gas; Krystalle (aus Lg. oder PAe.); F. 150°. — Aus dem Bromid in Eg., konz. HCl und Zinkstaub entsteht *Isonaphthofluoren*, $C_{17}H_{12}$ (VII.); weiße Kryställchen (aus Lg.) oder durch Sublimation; F. 208°; die Lsg. in Lg. fluoresciert grünlich; gibt bei der Oxydation Isonaphthofluorenon. — *Düisonaphthofluorenyl*, $C_{34}H_{22}$ (VIII.); aus dem Bromid mit einer Lsg. von NaJ in Aceton; weiße Blättchen (aus Xylol oder Nitrobenzol); röten sich von 250° ab, schm. bei 260—270° unscharf mit roter Farbe, offenbar unter B. von *Bisphenylenbis- β,β -naphthylenäthen*, $C_{34}H_{20}$ (IX.); dunkelrote Blättchen, blauschiger als Dibiphenylenäthen; F. 232°; ll. in Bzl., recht wl. in A. und Aceton; nimmt in Chlf. langsam Br auf. (LIEBIGS Ann. 376. 269—79. 9/11. Chem. Inst. Univ. Straßburg.) BLOCH.

Gustav Heller, *Färbung und beizenziehende Eigenschaften der Anthrachinonderivate. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3639; C. 1908. II. 1929.) Während nach ELBS und EURICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 8; C. 90. I. 320) die Salze der 2,3-, 1,3- u. 1,4-Anthrachinondicarbonsäure rötlich sein sollen, zeigte sich, daß die alkal. Lsgg. der Substanzen in reinem Zustande vollständig farblos sind. Dementsprechend ist auch bei den Verbb. von einer eigentlichen Beizwrkg. kaum zu reden, doch läßt sich deutlich konstatieren, daß einzelne Metallhydroxyde Substanz fixiert haben u. eine geringe, wegen der Farblosigkeit oder sehr schwachen Färbung allerdings kaum hervortretende Zustandsänderung erfahren haben.

Experimenteller Teil. (Mit **Erich Grünthal**.) *o-Xyloyl-o-benzoesäure*, aus A. umkrystallisiert, F. 167°. — *2,3-Dimethylantrachinon*, B. aus *o-Xyloyl-o-benzoesäure* in der 8-fachen Menge H_2SO_4 (mit 20% SO_3 -Gehalt) auf dem Dampfbade aus Xylol, F. 205—206°. — *Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure*, $C_{16}H_8O_6$; ist bei 340° noch nicht geschm.; ll. in Natriumacetatlg. und in A., wl. in h. Toluol, Essigäther und Aceton. — *1,4-Dimethylantrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$, F. 140—141°; ll. in Eg., wl. in A., färbt sich am Licht allmählich dunkel. — *Anthrachinon-1,4-dicarbonsäure*, $C_{16}H_8O_6$, schwach gelbe Plättchen, aus Eg., schm. noch nicht bei 300°; zwl. in A., l. in Amylalkohol, wl. in Eg. und Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2890—92. 12/11. [20/10.] Leipzig. Chem. Lab. für angew. Chem. von E. BECKMANN.) BUSCH.

William Küster, *Über das Dimethylhämín.* Das *Dimethylhämín*, $C_{36}H_{36}O_4N_4FeCl$, wird erhalten, wenn man das nach SCHALFAJEWS Methode gewonnene Acethämín nachträglich methyliert oder das für die Hämindarst. angegebene Mörnerverf. in der Weise abändert, daß man den Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt. Schwarze Nadeln, erhalten beim Eintragen des in Chlf. + Pyridin gel. Rohprod. in sd. HCl-haltigem Methylalkohol; unl. in Alkalien; l. in Aceton; sll. in Chlf., Pyridin u. Anilin. Die Löslichkeit in Pyridin spricht für die B. eines Dimethylhämínpyridiniumchlorids, $C_{36}H_{36}O_4N_4Fe \cdot NC_5H_5 \cdot Cl$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2960—62. 12/11. [24/10.] Stuttgart. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

William Küster, *Über das Dianilinochinonanil.* Der *Monoäthylester der Anhydrohämaterinsäure*, $C_{36}H_{36}O_3N_4$, von FUCHS u. KÜSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2021; C. 1907. II. 70; vgl. KÜSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 370; C. 1910. I. 932; Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 171; C. 1910. II. 572) ist kein Derivat des Hämätins, wie früher angenommen, sondern ein solches des Anilins. Es ist als

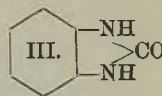
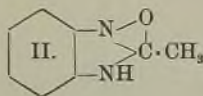
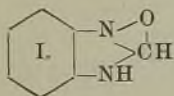
das *Dianilinochinonanil*, $C_{24}H_{18}ON_3$, von ZINCKE erkannt worden. Seine B. beruht darauf, daß das Hämin als Ferrisalz die Oxydation des Anilins bei Zimmertemp., allerdings nur in sehr geringem Umfange, bewerkstelligt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2962—64. 12/11. [24/10.] Stuttgart. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

SCHMIDT.

Ross Aiken Gortner, *Studien über Melanine. I. Isolierungsmethoden. Die Einwirkung von Alkali auf Melanin.* Bezüglich der Nomenklatur der Melanine bemerkt der Vf., daß er mit dem Ausdruck „Melanin“ nur diejenigen dunklen Farbstoffe bezeichnet, welche normal oder pathologisch im tierischen Körper, Haut, in Haaren oder Federn vorkommen. Entgegen der bisherigen Definition sind sie nicht vollständig un. in indifferenten Lösungsmitteln und verd. SS. Die künstlichen schwarzen, gefärbten Körper, welche auch „Melanin“, „künstliches Melanin“ oder „melanotische Substanzen“ genannt werden, und welche bei der Hydrolyse von Proteinen durch starke Mineralsäuren oder durch Oxydasewrkg. auf aromatische und heterocyclische Phenole entstehen, bezeichnet der Vf. nach OSBORNE u. JONES lieber als *Humine*. Der Vf. studierte hauptsächlich die *Einw. von Alkali* verschiedener Stärke auf die Zus. des Melanins von schwarzer Schafwolle. Es zeigte sich, daß Alkali, außer in sehr schwacher Konzentration, den größeren Teil des Melaninmoleküls rasch zerstört. Mit einem Alkali von nicht über 0,2% wurde ein Melanin isoliert, welches ll. ist in Essigsäure und Ameisensäure und in Mineralsäuren, die nicht über $\frac{1}{10}$ -n. stark sind. Dieses Melanin hat anscheinend eine konstante Zus. ($C_{105}H_{173}O_{33}N_{23}S$) und enthält keine Asche. Der N-Gehalt desselben wird durch 30%ig. NaOH von 13,52 auf 5,12% herabgemindert. Der S-Gehalt bleibt bei der Behandlung mit Alkali praktisch konstant, der H-Gehalt fällt mit 50%ig. NaOH vom Maximum von 7,28% auf das Minimum von 3,84%. Der C- und O-Gehalt steigen, wenn das Molekül durch starkes Alkali gespalten wird. — Einzelheiten vgl. im Original. (Journ. of Biol. Chem. 8. 341—64. Oktober. [26/8.] Biochem. Lab. Stat. Exp. Evolution, CARNEGIE Inst. Washington.)

BLOCH.

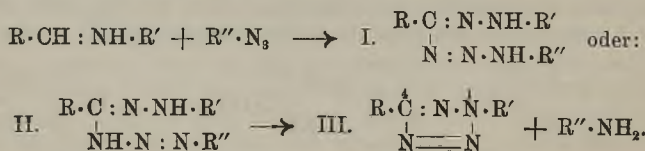
St. v. Niementowski, *Studien über Oxanhydroverbindungen. I.* In Fortführung früherer Unterss. (vgl. u. a. v. NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1875; 25. 862; 32. 1462; C. 87. 1032; 92. I. 746; 99. II. 103; BACZYŃSKI, VON NIEMENTOWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1902; C. 1902. II. 940), welche sich mit der B. von Oxbenzimidazolen bei der Reduktion von acylierten, aromatischen o-Nitraminen befassen, wird die Darst. des Oxbenzimidazols (I.) und des β -Methyloxbenzimidols (II.) beschrieben. Erstere Verb. zeigt im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Oxbenzimidazolen, die gegen chemische Agenzien sehr widerstandsfähig sind, ein abweichendes Verhalten, indem sie sich unter dem Einfluß bestimmter Reagenzien in den isomeren o-Phenylharnstoff (III.) umlagert.



o-Nitroformanilid wird erhalten, wenn man käufliches *o*-Nitranilin mit der 2—3-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure 15—20 Stdn. kocht, das schwerer l. *p*-Nitroformanilid aus der Lsg., event. nach Zugabe von A. auskristallisieren läßt und das *o*-Nitroderivat durch Einengen der Mutterlauge zur Abscheidung bringt. — Oxbenzimidazol (I.). Aus dem *o*-Nitroformanilid mittels alkoh. Schwefelammoniums neben Benzimidazol und etwas *o*-Nitranilin. Nadeln aus W., F. 210°; zers. sich bei 212°, l. in h. W., sll. in A., weniger l. in Aceton, unl. in Bzl. u. Ä. Die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ rotgelb. — C₇H₆ON₂·HCl. Nadeln, sll. in Wasser;

F. 200—214° (Zers.). — $C_7H_6ON_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, prismatische Nadeln, F. 172°. $(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Hellorange-farbene Säulen, zers. sich bei 220°. — Bei dem Vers., das Oxbenzimidazol mittels der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode aufzuspalten, werden nur geringe Mengen Dibenzoyl-o-phenyldiamin erhalten. Als Hauptprod. entsteht hierbei der *o*-Phenylharnstoff (III.). Weitere Rkk., bei welchen sich diese Verbindung aus dem Oxbenzimidazol bildet, sind Erhitzen mit 20%ig. HCl im Rohr auf 210—215° und mit W. auf 180—200°. Beim Schmelzen mit KOH bei 190—200° gibt das Oximidazol *o*-Phenylharnstoff, Benzimidazol und *o*-Phenyldiamin neben anderen Prodd. Fast quantitativ wird der Phenylharnstoff beim Erhitzen des Ozimidazols mit Zinkstaub auf 230° erhalten. Mit $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 , sowie mit $NH_3 + FeSO_4$ gibt das Oximidazol das Benzimidazol. — β -Methyloxbenzimidazol (II.). Aus *o*-Nitroacetanilid mittels alkoh. Schwefelammoniums. Nadeln, sechsseitige Tafeln oder anscheinend octaedrische Krystalle aus W., F. 251° (Zers.), ll. in h. W. u. A., wl. in Ä., sonst unl., ll. in SS., Alkalien und NH_3 . Wird durch $FeSO_4$ in NH_3 oder durch $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 in β -Methylbenzimidazol übergeführt. — $C_8H_8N_2O \cdot HCl$. Nadeln, sl. in Wasser. — $C_8H_8ON_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Säulen, F. 175° (Zers.). — $(C_8H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Säulen, F. 174°; sl. in W. — Die B. des Methyloxbenzimidazols erfolgt nur in ziemlich verd. Lsgg. Bei höherer Konzentration gibt die Reduktion des *o*-Nitroacetanilids mittels Schwefelammoniums kein Ozimidazol, sondern *o*-Aminoacetanilid, Methylbenzimidazol und bisweilen *o*-Azoacetanilid. Bei der Reduktion des Anilids mit $Sn + HCl$, bezw. $SnCl_2 + HCl$ tritt in der Hauptsache Verseifung zu *o*-Nitranilin ein, daneben entstehen β -Methylbenzimidazol, eine rote Verb. vom F. 226° und geringe Mengen Methyloxbenzimidazol. Die Reduktion mit Na-Amalgam in essigsaurer Lsg. gibt *o*-Azoacetanilid und *o*-Azoxyacetanilid, bezw. *o*-Azoxyanilin. — *o*-Azoxyacetanilid (BRAND, STOHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4059; C. 1907. I. 466), F. 182°; sl. in A. und Aceton, weniger l. in Bzl. und CS_2 , swl. in Bzn. und W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3012—26. 12/11. [31/10.] Lwów. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) SCHMIDT.

Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher, *Synthese von Tetrazolen aus Arylaziden*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2402; C. 1907. II. 318.) Während der Mechanismus der B. von 1,4-Diphenyltetrazol aus Phenylazid und Benzalphenylhydrazon noch nicht völlig sichergestellt war, konnten Vff. in vorliegender Arbeit bei Ausdehnung der Synthese auf Acetaldehydphenylhydrazon und Glyoxylsäurephenylhydrazon die Additionsprodd. isolieren. Der Verlauf der Tetrazolsynthese entspricht danach dem folgenden Schema:



Experimenteller Teil. *N*-Benzolazoacetphenylhydrazidin, $C_{14}H_{15}N_5$ (entsprechend I. oder II.), B. aus Phenylazid und Acetaldehydphenylhydrazon mit Na in absol. A. bei Siedetemp.; rotgelbe, rhombenähnliche Täfelchen oder rote Warzen, aus A. + W. oder Bzl.-PAe., F. 101° unter Gasentw.; ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg., unl. in W.; wird durch sd. Lösungsmittel leicht zers.; l. in verd. Alkalien in geringer Menge mit gelber Farbe. Wird durch verd. HCl in Benzoldiazoniumchlorid und *Acetphenylhydrazidin*, $CH_3 \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, zerlegt; das Chlorhydrat von diesem, $C_8H_{12}N_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$, aus A. + Ä., schm. zuerst im

Krystallwasser bei 140°, erstarrt dann wieder und schm. unscharf bei 205°. — *N-Benzolazooxalsäuremonophenylhydrazidin* (entsprechend I.), B. des Na-Salzes $C_{14}H_{12}O_2N_5Na + 3H_2O$ aus Glyoxylsäurephenylhydrazon und Phenylazid in Na + A. bei Siedetemp.; gelbe Krystalle, ist krystallwasserfrei sl. in k. Aceton; krystallwasserhaltig wl. in W., leichter in wss. A. oder Aceton; färbt sich mit überschüssiger NaOH rot unter B. eines Dinatriumsalzes, wl. in A., wird durch W. wieder hydrolytisch gespalten. Die Diazoamidogruppe zeigt hier schwach sauren Charakter. Die wss. Lsg. des gelben Salzes gibt mit SS. die freie S., die sich unter Gasentw. rasch zers., wobei Geruch nach Isonitril auftritt. Das Na-Salz gibt in Ä. mit Benzoylchlorid *Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol*.

Die beiden beschriebenen Hydrazidinderivate setzten dem Ringschluß zu Tetrazolen einen auffallend großen Widerstand entgegen. Im Gegensatz dazu sind die bei den nachstehend beschriebenen Rkk. intermediär entstehenden Azohydrazidine sehr labil. — *Tribromphenylazid* gibt mit Acetaldehydphenylhydrazon bei der Kondensation mittels Natriumäthylatlg. neben Tribromanilin *1-Phenyl-4-methyltetrazol*, $C_8H_8N_4$ (entsprechend III.), weiße Nadeln, aus niedrigsd. Gasolin, F. 40°; riecht angenehm nach Jasmin im Gegensatz zu dem geruchlosen 1-Phenyl-5-methyltetrazol (vgl. nachfolgende Abhandlung); zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck (unter Explosion. — Bei der Kondensation des Tribromphenylazids mit Glyoxylsäurephenylhydrazon entsteht neben Tribromanilin *1-Phenyltetrazol-4-carbonsäure*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2899—2904. 12/11. [17/10.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

BUSCH.

Otto Dimroth und Guillaume de Montmollin, Zur Kenntnis der Diazo-hydrazide. In der Hoffnung, zu Bisdiazohydraziden zu gelangen, aus welchen durch Abspaltung der Säurereste u. Verschiebung von Wasserstoffatomen die als Zwischenprod. für die Synthese von Pentazolderivaten erforderlichen Hexazodiene entstehen konnten, haben Vf. Monoacyl- und symm. Diacylhydrazide mit Diazoniumsalzen gekuppelt und dabei festgestellt, daß sowohl Mono- wie Diacylhydrazide leicht mit einem Mol. einer Diazoverb. zu Diazohydraziden kuppeln. Nur monoacylierte Diazohydrazide sind imstande, mit einem zweiten Mol. eines Diazoniumsalzes zu reagieren; dabei lagert sich aber das Diazohydrazid tautomere um, und die neu eintretende Azogruppe begibt sich an das N-Atom, das mit dem aromatischen Rest verknüpft ist; dies Kuppelungsprod. zerfällt spontan in Diazoamidoverb. u. Säureazid, bezw. Stickstoffwasserstoffsäure und Carbonsäure. — Die aus Monoacylhydraziden gewonnenen Diazohydrazide kondensieren sich mit Alkalien unter Abspaltung von W. zu 1,2,3,4-Tetrazolen nach dem Schema:



Die Kuppelungsprod. aus Diacylhydraziden sind nicht weniger zersetzlich als die Derivate der monoacylierten Hydrazine; sie zerfallen mit größter Leichtigkeit in ihre Komponenten; mit NaOH erhält man ebenfalls Tetrazole, indem sich zunächst ein Säurerest auflöst.

Experimenteller Teil. A. Diazoniumsalze und Diacylhydrazide. Die Diazohydrazide, die sich aus diesen Komponenten leicht in Ggw. von Na_2CO_3 bilden, werden meistens nicht isoliert, sondern durch Zusatz von Natronlauge sofort in die Tetrazole umgewandelt. — *1-Phenyltetrazol*, $C_7H_8N_4$, B. aus *Diformylhydrazin* in W. + NaOH mit Benzoldiazoniumchlorid; Nadeln, aus verd. Methylalkohol oder Ä., F. 66°. — *1-p-Tolyltetrazol*, $C_8H_8N_4$, weiße Nadeln, F. 96°. — *1-p-Nitrophenyl-*

tetrazol bildet sich aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Diformylhydrazin in mäßiger Ausbeute. — *1-Phenyl-5-methyltetrazol*, $C_8H_8N_4$, B. aus Diacetylhydrazin u. Benzoldiazoniumchlorid; farblose Spieße, aus konz. HCl, F. 97,5°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Essigester, wl. in Lg. und W. — *p-Toluolazodiacetylhydrazin*, $C_7H_7N_2 \cdot N(COCH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$, schwach bräunlich gefärbte Kryställchen, aus Ä.-Gasolin, F. 60° (Zers.); läßt man die Lsg. in Ä. mehrere Stunden stehen, so wird es in seine Komponenten zerlegt. Mit verd. NaOH gibt es *1-p-Tolyl-5-methyltetrazol*, $C_9H_{10}N_4$, aus h. rauchender HCl, F. 106°. — *p-Nitrobenzolazodiacetylhydrazin*, $C_{10}H_{11}O_4N_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(COCH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$, weiße Krystalle, aus absol. Ä. oder Essigester-Gasolin, F. 107° (Gasentw.). Wird durch alkoh. β -Naphthollsg. gespalten. — *1-p-Nitrophenyl-5-methyltetrazol*, $C_8H_7O_2N_4$, schwach gelbliche Platten, aus HCl, F. 129°. — Die Diazohydrazide aus Dibenzoylhydrazin sind noch unbeständiger als die Abkömmlinge des Diacetylhydrazins. — *1-Phenyl-5-oxytetrazol*, $C_7H_6N_4O$, B. aus Hydrazindicarbonsäureester in A. + W. mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkal. Lsg. und Zusatz von Alkali; aus verd. A. oder viel h. W., F. 187°. — *Tribrombenzolazohydrazindicarbonsäureester*, $C_{12}H_{13}O_4N_4Br_3 = C_6H_2Br_3N_2 \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, weiße Nadelchen, aus Essigester + PAe., verpufft bei 111—115° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; l. in A., Ä., Essigester, Bzl., unl. in W., PAe., färbt sich am Licht allmählich oberflächlich braun; wird von k., rauchender HCl nur wenig angegriffen, durch äth. HCl glatt in seine Komponenten zerlegt, desgleichen durch Reduktion mit Zn-Staub u. Essigsäure unter B. von Tribromphenylhydrazin, das teilweise entbromt wird, und Hydrazindicarbonsäureester. Das Tetrazol konnte hier nicht erhalten werden, wohl infolge der Alkaliempfindlichkeit des Diazokomponenten.

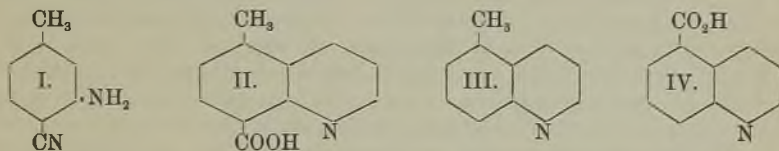
B. Diazoniumsalze und Monoacylhydrazide. Die Monoacylhydrazide lassen sich nicht nur in alkal., sondern schon in essigsaurer Lsg. mit Diazoniumverbb. kuppeln. Die meisten dieser Diazohydrazide sind sehr labil. Durch NaOH werden sie rasch in die Tetrazole umgewandelt. Man erhält so 1-Phenyl-5-methyl- und Tolylmethyltetrazol; nebenher geht stets die Spaltung in Acetamid u. Phenyl-, bezw. Tolylazid. — *p-Nitrobenzoloacetylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$; man kuppelt bei sehr niedriger Temp. unter Zusatz von Natriumacetat; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird beim Erwärmen der Lsgg. in p-Nitrophenylazid u. Acetamid gespalten; gibt mit NaOH 1-p-Nitrophenyl-5-methyltetrazol. Gibt in ätzalkal. mit p-Toluoldiazoniumchlorid *p-Nitrodiazoaminotoluol* vom F. 159 bis 161° neben p-Tolylazid und Stickstoffwasserstoffsäure. — *Benzolsulfosäureazocetylhydrazid*, $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$, B. aus Acetylhydrazid in W., Diazobenzolsulfosäure und Na_2CO_3 -Lsg.; $C_8H_9O_4N_4SNa + 2H_2O$: ist trocken sehr beständig, verpufft an der Flamme; wl. in W., geht nach einiger Zeit unter Zers. in Lsg. unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure und sulfanilsaurem Na. Mit p-Toluoldiazoniumchlorid kuppelt das Diazohydrazid nur in Ggw. von NaOH weiter unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure und *p-toluoldiazoaminobenzolsulfosaurem Na*, $C_7H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$. — *Sulfosäure des 1-Phenyl-5-methyltetrazols*, B. aus dem Diazohydrazid in wenig NaOH; $C_8H_7O_3N_4S$ Ag: flache Prismen, aus h. W.; wl. in k. W., färbt sich am Sonnenlicht bald dunkel. — *1,5-Diphenyltetrazol*, $C_{13}H_{10}N_4$, B. aus Benzolazobenzhydrazid beim Stehen mit verd. NaOH. — *1-p-Nitrophenyl-5-phenyltetrazol*, $C_{13}H_9O_2N_5$, B. aus p-Nitrobenzolazobenzhydrazid mit NaOH bei gelindem Erwärmen neben p-Nitrophenylazid; gelbliche Prismen, aus Essigester und absol. A., F. 149°; wl. in A., unl. in W. u. PAe., ll. in Essigester. Da das von SCHRÖTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3360; C. 1909. II. 1429) erhaltene Nitrophenylphenyltetrazol vom F. 177—178° mit diesem isomer ist, muß es die Konstitution $C_6H_5 \cdot$

$N:N:N:N \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ besitzen. — *p-Toluolazosemicarbazid*, B. aus Semicarbazid

und p-Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lsg.; weiße Blättchen, die sich nach kurzer Zeit rosa färben; wird beim Stehen in Ä. gespalten in *Carbaminsäureazid* (F. 97°) und p-Toluidin. Mit wss. NaOH bildet es harzige Stoffe, mit k., alkoh. Natriumäthylatlag. Natriumazid, Diazoaminotoluol, p-Toluidin und Na_2CO_3 . Diese komplizierte Art der Spaltung und das Fehlen der Tetrazolbildung legt die Vermutung nahe, daß die Azogruppe nicht am β -Stickstoffatom, sondern in α -Stellung eingreift, dem Diazohydrazid also vielleicht die Konstitution $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{N}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2904—15. 12/11. [17/10.]) BUSCH.

Fritz Reitzenstein und Wilhelm Breuning, *Über die Einwirkung schweflig-saurer Salze auf Pyridin. Bemerkung zur Arbeit: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α,γ,α' -Trioxypiperidins von Jul. Schenkel* (S. 1615). Die Vff. haben aus dem Pyridinschwefligsäureester mit überschüss. NaOH und p-Toluidin das *Di-p-toluidid des Glutaconaldehyds* erhalten; rote Nadeln (aus A.), F. 138—139°. Absorptionsspektrum der alkoh. Lsg.: $\lambda = 492,74$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2939—40. 12/11. [24/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Zyg. v. Jakubowski, *Über 5-Chinolincarbonsäure. I.* Die Frage der Existenzfähigkeit zweier isomerer *ana*-Derivate des Chinolins, insbesondere die der beiden *ana*-Chinolincarbonsäuren (SKRAUP, SCHLOSSER, Monatshefte f. Chemie **2**. 530; LELLMANN, ALT, LIEBIGS Ann. **237**. 318; C. **87**. 799; LELLMANN, LANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1449; C. **87**. 963; vgl. auch v. JAKUBOWSKI, v. NIEMEN-TOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 636; C. **1909**. I. 1010), ist noch unentschieden. Der Vf. hat nun auf einem neuen Wege von dem o-Amino-p-tolunitril (I.) aus über die *ana-Methyl-o-chinolincarbonsäure* (II.) u. das *ana-Methylchinolin* (III.) eine *ana-Chinolincarbonsäure* (IV.) dargestellt, die mit der *Pseudochinolin-ana-carbonsäure* von LELLMANN identisch ist. Von einer Schlußfolgerung aus diesen Resultaten muß abgesehen werden, bis die einander widersprechenden Angaben von SKRAUP und LELLMANN über die Synthese der *ana*-Chinolincarbonsäure experimentell auf ihre Richtigkeit untersucht sind.



ana-Methyl-o-chinolincarbonsäure (II.). Beim Erhitzen von o-Amino-p-tolunitril mit H_2SO_4 , Glycerin u. As_2O_5 auf 140—145°. Nadeln aus W., F. 173—174°; ll. in h. W., A., Ä. — $\text{NH}_4\cdot\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen aus W.; zerfällt an der Luft in seine Komponenten. — $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (?). Nadeln, wl. in W. — $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})$. Blaßblaue Nadeln; fast unl. in W. — HCl-Salz. Krystallwasserhaltige Nadeln. — $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HNO}_3$. Nadeln, wl. in W. und verd. SS. — *Pikrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln, F. 205—207°. — $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Nadeln, swl. in W. — $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Orangefarbene Stäbchen, wl. in W. — *ana-Methylchinolin* (III.). Bei der Dest. eines Gemisches von Methylchinolincarbonsäure mit feuchtem Kalk im Sauerstoffstrom oder bei der trockenen Dest. des Calciumsalzes der S. neben einem bei 200—202° schm. Dimethyldichinolyl. Stark riechende Fl., Kp_{-735} 253—255°, swl. in W., ll. in A. und Ä.; besitzt einen brennenden Geschmack. — *Pikrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Blättchen, F. 210—213°, wl. in A. und W. — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HgCl}_2$. Nadeln, swl. in W. — $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Orangefarbene Nadeln, swl. in W. — *Jodmethylat*. Gelbe Nadeln, F. 105°. —

„Pseudochinolin - ana - carbonsäure“ (IV.). Bei der Oxydation des Methylchinolins mittels CrO_3 + verd. H_2SO_4 . F. 338—340° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3026—31. 12/11. [31/10.] Lw6w. Techn. Hochschule. Lab. für allgem. Chemie.)
SCHMIDT.

J. Buraczewski und T. Nowosielski, *Über Oxydationsprodukte der bromierten Strychnine. Erste Mitteilung.* (Vgl. BURACZEWSKI u. DZIURZYŃSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 333. 632; C. 1909. II. 988. 2083.) Vff. haben in vorliegender Arbeit das beim Erwärmen von Dibromstrychnin mit W. sich neben dem HBr-Salz des Monobromstrychnins bildende Prod., und das beim Erwärmen des Prod. der Bromeinw. auf das Monobromstrychnin, des Tetrabromstrychnins, mit W. entstehende Prod. untersucht. Durch Bromierung des Strychnins in Ä. mit CS_2 -Bromlsg. gelang es, bessere Ausbeuten zu erhalten. Ebenso wurde auch das aus der Lsg. nach dem Erwärmen des Tetrabromstrychnins mit W. erhaltene Prod. mit basischen Eigenschaften bromiert. Die Bromierung wurde, von Strychnin ausgehend, 4-mal ausgeführt und beim Erwärmen jedes weiteren Bromierungsprod. mit W. immer reichlichere Mengen des in W. unl. Nd. erhalten.

Dieser in W. unl. Nd. wurde in einer in A. unl. und einen in A. l. Körper getrennt. — Die in A. unl. Ndd. verschiedener Bromierungsprod., die sich als identisch erwiesen, sind auch in sd. A. fast unl., ll. in Aceton und konz. Essigsäure; verd. Alkalien wirken auch beim Kochen nicht ein, desgleichen verd. Mineralsäuren; nur beim Kochen mit verd. HNO_3 werden sie in einen rein gelben, krystallinischen Nd. verwandelt; unl. in konz. HCl , ll. in konz. HNO_3 und H_2SO_4 . Die vereinigten, aus h. konz. Essigsäure + h. W. umkrystallisierten Ndd. zeigten ungefähr die Zus. eines Tribromstrychninoxyds, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_3\text{O}_3$; ist optisch-aktiv, dreht ziemlich stark nach rechts; ist ungiftig. — Die in A. l. Teile der in W. unl. Ndd., die mit HCl -haltigem W. gefällt wurden zeigten die ungefähre Zus. einer Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_3\text{O}_4$; sl. in A., Methylalkohol, Aceton, konz. Essigsäure, unl. in verd. Mineralsäuren; wird durch sd. HNO_3 in einen gelben, krystallinischen Körper verwandelt; sl. in konz. HNO_3 und H_2SO_4 ; unl. in k. verd. Alkalilauge, beim Erwärmen mit gelbroter Farbe, wobei anscheinend eine tiefergreifende Rk. stattfindet; bräunt sich bei ca. 165° ohne zu schm., bei weiterer Steigerung der Temp. tritt Verkohlung ein. Anscheinend ist dieser Körper mit dem weiter unten beschriebenen verunreinigt. Durch Lösen in konz. Essigsäure, Zufügen von W. u. verd. h. HCl wurde der Körper krystallinisch erhalten; ist gegen polarisiertes Licht indifferent; besitzt keine giftigen Eigenschaften. — Aus der Lsg. nach dem Erwärmen des letzten Bromierungsprod. mit W. läßt sich mit NH_3 ein Körper mit ausgesprochenen basischen Eigenschaften isolieren; sl. in Mineralsäuren, fällbar mit Alkalien, dreht nach links, ist ungiftig, schmeckt bitter, gibt in A. mit CS_2 -Jodlsg. einen roten, krystallinischen Nd.; er zeigt die Zus.: 5,45% N, 4,88% H, 50,80% C, 27,75% Br und 11,12% O. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 154—62. Mai und Juni. [2/5.*] Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.)
BUSCH.

J. Buraczewski und Z. Zbijewski, *Über Brom- und Jodkörper der Curarealkaloide.* (Vorläufige Mitteilung.) Die äth. oder alkoh. Lsg. des Curarins, das Vff. aus Tubocurare nach der Methode von BOEHM isolierten, gibt mit Br direkt oder in CS_2 einen hellgelben, flockigen Nd., der anscheinend 2 Atome Br enthält. Die alkoh. Lsg. gibt mit CS_2 -Jodlsg. einen bräunlichroten, amorphen Nd.; sl. in Alkalien und Ammoniak, aus denen HCl u. H_2SO_4 einen gelatinösen, bräunlichroten Körper wieder ausfallen. — Das Tubocurarin verhält sich gegen CS_2 -Jodlsg. ebenso. — Vff. empfehlen die Fällbarkeit mit J für Fälle, wo man Tubocurarealkaloide in rohem Zustande festzustellen hat. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 352—54. Juli. [4/7.*] Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.)
BUSCH.

J. Buraczewski und Z. Zbijewski, *Über die Einwirkung des Chlors auf Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin und einige andere Alkaloide.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von trockenem Chlor auf trockenens Strychnin unter Kühlung und kräftigem Schütteln während der ersten Stunde der Einw. entsteht ein strohgelber Körper; eine Zeitlang scheidet sich dabei HCl-Gas aus; enthält 5 Mol. Cl; l. beim Erwärmen mit W. unter Zurücklassung eines in W. unl. Körpers, der aus Essigsäure umkrystallisiert werden kann und in A. ll. ist. — Beim *Brucin* begann nach Absorption von ca. zwei At. Cl Ausscheidung von HCl-Gas, wobei die Substanz von Rötlichbraun in Gelb überging. Ein braunes Prod., das ca. drei At. Cl enthielt, l. in A. mit kirschroter Farbe, gab beim Erwärmen mit A. einen farblosen, krystallinischen Körper, der in wss. Lsg. mit NH_3 einen weißen, chlorhaltigen, krystallinischen Nd. gab, der wieder der Einw. des Cl ausgesetzt wurde, wobei von neuem HCl-Ausscheidung stattfand, und als Endprod. ein rein gelber Körper resultierte; l. in h. A. ohne Rotfärbung. Das rote Filtrat lieferte nach dem Abdampfen des A. einen roten Körper, sll. in W., zl. in A., der wahrscheinlich analog zusammengesetzt ist wie die rotgefärbten Körper, die Monobrombrucin mit Mineralsäuren gibt.

Cinchonin nimmt 4 At. Cl auf entsprechend der B. von $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}\cdot\text{Cl}_2$; l. beim Erwärmen mit W. unter Zurücklassung eines in W. unl. Nd. — *Cinchonidin* nimmt nur 3 Cl-Atome auf. — *Chinin* liefert unter Aufnahme von sechs At. Cl einen gelben Körper; derselbe ist in k. W. teilweise l.; aus der filtrierten Lsg. fällt mit NH_3 im Überschuß ein weißer Nd., der sich bald grasgrün färbt; es handelt sich hier also um die Thalleochinainreaktion. Unter Einfluß von minimalen Mengen Alkalien oder Mineralsäuren verändert sich das grüne *Thalleochinin*, indem es gelb wird. Wenn man den gelben Grundstoff anstatt mit W. mit reinem, k. A. behandelt, in dem er sich mit gelber Farbe löst, und die Lsg. mit NH_3 versetzt, so tritt bald die Grünfärbung hervor. — *Chinidin* oder *Conchinin* ließ sich schwer chlorieren; aus einer sehr fein pulverisierten Portion wurde ein gelbes Prod. mit ca. 6 At. Cl erhalten; dasselbe gibt mit NH_3 sehr gut die Thalleoreaktion und muß deshalb ebenso als Grundstoff des *Thalleochinidins* betrachtet werden. — *Thebain* gibt einen gelben Körper mit etwas mehr als 4 At. Cl; *Morphin* einen gelben Körper mit einem Atom Cl.

Vff. haben nach vorstehendem Körper erhalten, die wenigstens einen Teil des Cl in analoger Bindung enthalten, wie die Jod-, resp. Bromderivate, die früher erhalten wurden. Mit Ausnahme des Morphins spalten sie sich beim Erwärmen mit W. in einen in W. l. salzartigen Teil, aus dem die freie, chlorenthaltende Base mit Alkalien gefällt werden kann, und in einen in W. unl. Teil. — Die erhaltenen Körper sind leicht oxydierbar; bei langem Stehen bei Luftzutritt geht die obere Schicht von Gelb in Bräunlich über. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 355—62. Juli. [4/7.*] Krakau. Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule.)

BUSCH.

J. Buraczewski und M. Dziurzyński, *Über die Einwirkung von Aceton auf Dijodstrychnin und bromierte Produkte des Strychnins, sowie auch einiger anderer Alkaloide.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Erwärmen des *Dijodstrychnins* mit Aceton tritt eine sehr komplizierte Rk. ein. Außer zwei gut krystallisierbaren Körpern (unten mit A u. B bezeichnet), deren Eigenschaften völlig von denen des Strychnins und seiner Salze abweichen, wurden noch jodwasserstoffsaures *Strychnin*, *Strychninsuperjodid* und *Monojodaceton* gefunden; aus der B. des letzteren geht hervor, daß *Dijodstrychnin* beim Erwärmen mit Aceton freies J abspaltet. Der Körper A bildet aus W. weiße Fäden, fast unl. in Aceton, l. in sehr großen Mengen sd. W., swl. in A.; ist in A. oder HCl-haltigem W. rechtsdrehend; ungiftig; ll. in HCl-haltigem, h. W. Der Körper B bildet aus A. oder W. farblose

Krystalle; wl. in h. A. und h. W., aber leichter als A; ist wie A jodhaltig; opt.-inaktiv; ungiftig. — *Dibromstrychnin*, $C_{21}H_{22}N_2O_2Br_2$, *Tetrabromstrychnin*, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot Br_2$, und *Pentabromchinin*, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2Br \cdot Br_2$, sind in Aceton schon bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe l. Nach einigem Sieden entfärben sich die Fl. unter B. weißer, krystallinischer Substanzen und einer gelblichen, scharf riechenden Fl., die sich als *Monobromaceton* erwies. — Hieraus läßt sich folgern, daß zwei J-Atome im Dijodstrychnin und zwei Br-Atome im Dibrom-, resp. Tetrabromstrychnin mit der Molekel der Strychninbase ganz analog gebunden sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 363—66. Juli. [4/7.*] Krakau. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.)

BUSCH.

T. Koźniewski, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide aus den Wurzeln von Sanguinaria Canadensis*. Vf. hat zur Reinigung und Trennung der in den Wurzeln von *Sanguinaria Canadensis* vorkommenden Alkaloide, *Chelerithrin*, *Sanguinarin* und *Protopin* die wl. Sulfate des Chelerithrins und Sanguinarins verwendet. Bezüglich der Einzelheiten der Methode muß auf das Original verwiesen werden. — Der größte Teil des Sanguinarins ist in der Wurzel nicht in Form eines Salzes der freien Base enthalten, sondern in Form einer stabileren Verb., deren Salze ebenfalls rot gefärbt sind und bei der Hydrolyse Sanguinarin geben.

Chelerithrinsuperjodid, $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot J_2 \cdot HJ$, B. aus Chelerithrin in 95%ig. A. oder Chlf.-A. mit CS_2 -Jodlsg.; rubinrote Nadeln, F. 225°; swl. in organischen Lösungsmitteln in der Kälte; ll. in Aceton; entsteht auch aus den wss. Lsgg. der Chelerithrinsalze mit Jod + Jodkaliumlsg. — *Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4$, krystallisiert aus alkoh. und chloroformalkoh. Lsgg. mit $\frac{1}{2} C_2H_5OH$, F. 212°. Das *Superjodid*, $C_{20}H_{15}NO_4 \cdot J_2 \cdot HJ$, bildet aus wss. Lsg. Nadeln vom F. 205°. — Zum Schluß teilt Vf. die Resultate der mikroskopischen Unters. der *Sanguinariawurzel* mit. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 235—46. Juni. [6/6.*] Krakau. Pharmak.-pharmakognost. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

A. Kossel, *Zur Chemie der Protamine*. Vf. hat aus den Testikeln von *Crenilabrus pavo* ein Protamin isoliert, das einem bisher weniger bekannten Typus der einfachsten Proteinstoffe angehört, und das er als *Crenilabrin* bezeichnet. Bei der Schwefelsäurespaltung des Sulfats ergab sich aus den gefundenen Stickstoffwerten ein Gehalt von 23,7% (aus der KJELDAHL-Best.), bzw. 21,5% (aus der Wägung des Pikrolonats) des lufttrockenen Crenilabrin-sulfats an Arginin u. 10,3% an Lysin (aus der KJELDAHL-Best. des Phosphorwolframsäureniederschlags). Während Arginin, Lysin und gewisse Monoaminosäuren, unter denen auf Grund der MILLONschen Rk. Tyrosin anzunehmen ist, als Bausteine des Crenilabrins sicher nachgewiesen sind, fehlt die Histidin, Tryptophan und Ammoniak bildende Gruppe.

In einem zweiten Abschnitt zeigt Vf., daß die von MALENÜCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 99; C. 1908. II. 1517) angewandte Darstellungsweise des *Sturins* zu unrichtigen Resultaten führt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 138—142. 24/10. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Ivar Bang, *Über die Guanylsäure*. Das von STEUDEL u. BRIGL (S. 1307) zur Verteidigung der Formel $C_{10}H_{14}N_5PO_8$ für die Guanylsäure gegenüber der von Vf. aufgestellten $C_{44}H_{66}N_{20}P_4O_{34}$ gelieferte experimentelle Material ist zur Entscheidung der Frage nach der Ansicht des Vfs. gänzlich ungeeignet, (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 167—68. 24/10. [11/9.])

BUSCH.

Georges Pépin, *Physikalische Konstanten und Analysen einiger käuflicher Peptone*. (Vgl. LEMATTE u. SAVÈZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 553; C. 1909.

I. 1270; JAVILLIER u. GUÉRITHAULT, Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 63; C. 1910. I. 1455.) Vf. hat zunächst die D., Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit, optische Drehung und den Aschengehalt der wss. Lsgg. (100 ccm = 1 g N) von 11 Peptonen bestimmt und aus den Resultaten folgende Schlüsse gezogen. Die Gefrierpunktserniedrigung der peptischen Peptone aus Gelatine ist eine geringere, als diejenige der peptischen Peptone aus Fleisch und Fibrin, andererseits ist die Gefrierpunktserniedrigung der tryptischen Peptone aus Fleisch und Fibrin größer als diejenige der peptischen Peptone gleichen Ursprunges. Das Drehungsvermögen der peptischen Peptone aus Gelatine ist größer als dasjenige der peptischen Peptone aus Fleisch und Fibrin, während dasjenige der tryptischen Peptone aus Fleisch u. Fibrin geringer ist. Das Leitvermögen der peptischen Peptone aus Gelatine, sowie der tryptischen Peptone aus Fleisch und Fibrin ist geringer als dasjenige der peptischen Peptone aus Fleisch und Fibrin.

Bei der chemischen Unters. dieser 11 Peptone ergab sich folgendes. Der N-Gehalt schwankte zwischen 12,58 und 17,56%, bezogen auf aschefreie Prodd. Das Verhältnis zwischen dem Amino-N und dem Gesamt-N schwankte zwischen 3,92 und 36,44. Die tryptischen Peptone enthalten weit mehr Amino-N, als die peptischen Peptone. Unter diesen sind wiederum die Peptone aus Gelatine die ärmsten an Amino-N. Die peptischen Peptone aus Fleisch zeigten den höchsten Aschengehalt, einige von ihnen bis zu 20%, während das Pepton aus Gelatine sich in dieser Beziehung mehr den tryptischen Peptonen näherte. Die Aschen der peptischen Peptone bestehen hauptsächlich aus NaCl oder CaCl₂ und brausen mit HNO₃ stets auf. Die Aschen der tryptischen Peptone enthalten eine große Menge von Carbonaten. Selten findet man in den peptischen Peptonen P, Mg u. Fe, und auch dann nur in Spuren. Von den 11 Peptonen enthielten 5 größere Mengen von Ca, die von einer Neutralisation der bei der Darst. der Peptone benutzten SS. durch Ca(OH)₂ oder CaCO₃ herrühren dürften. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 594—99. Okt.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

E. Tassilly und J. Leroide, *Über die relativen Arsenmengen in den Meerwasseralgen und ihren Derivaten*. Vf. haben in einigen Algen u. Algenpräparaten den As-Gehalt nach den Angaben von G. BERTRAND (Ann. Chim. et Phys. [7] 29. 3; [8] 7. 523; C. 1903. II. 127; 1906. I. 1461) bestimmt u. dabei in *Chondrus crispus* 0,070, in *Fucus vesiculosus* 0,010, in *Mousse de Corse* 0,025, in *Laminaria digitata* 0,050, in *Laminaria saccharina* und *flexicaulis* je 0,010, in *Norgin*, einem aus der *Laminaria* gewonnenem Prod., 0,030, in *Gelose* 0,025 und 0,020 mg As pro 100 g gefunden. Rohe, aus *Laminaria*algen gewonnene *Soda* enthielt 1 mg As pro 100 g. As präexistiert also in den Algen und geht in die aus ihnen dargestellten Prodd. über, wobei zu berücksichtigen ist, daß durch die bei der Verarbeitung der Algen benutzten Reagenzien den Prodd. auch etwas As zugeführt werden kann. Die rohe Algensoda enthält das gesamte As des Ausgangsmateriales. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 580—83. Okt.)

DÜSTERBEHN.

A. Goris und G. Fluteaux, *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse der koffeinhaltigen Pflanzen*. Kurzer zusammenfassender Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse des Kaffees, der Colanuß, des Guarana, Tee, Maté und Kakao. Neu ist folgendes. Zur Reinigung des *Colatins* (GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1162; C. 1907. II. 417) behandelt man dieses mit viel Ä., in dem es sich langsam löst, während die Verunreinigungen ungel. bleiben. Mkr. weiße

Nadeln aus sd. W., F. 148°, wl. in W., ll. in A., Holzgeist, Eg., Aceton, swl. in Ä., unl. in Bzl. und Chlf., optisch-inaktiv, gibt mit FeCl_3 eine grüne Färbung, die durch NH_3 oder NaOH rot, durch Soda violett wird. Zersetzt KHCO_3 nicht, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Hitze, wird durch Bleiacetat, Kupferacetat u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gefällt, verwandelt sich unter dem Einfluß des Lichtes, der Hitze oder einer Oxydase rasch in ein amorphes, rotes Pulver, verliert beim Trocknen im Vakuum oder bei 105° fortwährend an Gewicht und verändert sich hierbei in wachsendem Maße. Die Elementaranalyse und Kryoskopie in Eg.-Lsg. liefert infolgedessen keine konstanten Werte, so daß eine Formel vorerst verfrüht ist.

Behandelt man *Guarana* in derselben Weise wie Colanuß, indem man 1000 g mit 5 l k. 80°/ig. A. behandelt, den Auszug im H-Strom bis zum dünnen Sirup eindampft, den Rückstand erkalten läßt, mit Chlf. ausschüttelt und dieses verdunstet, so erhält man eine Krystallmasse, das *Guaranatinkaffein*, das an Chlf. nur Spuren von Kaffein abgibt, durch h. W. aber in Kaffein und *Guaranatin* gespalten wird. Letzteres krystallisiert aus der wss. Lsg. aus; es ist wahrscheinlich identisch mit dem Paulliniacatechin von SCHEER. — Aus dem Kakao konnten Vff. ein dem Colatin oder Guaranatin analoges Prod. nicht isolieren. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 599—615. Okt.)

DÜSTERBEHN.

T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein, Über einige Kohlenwasserstoffe pflanzlichen Ursprungs. Die Ermittlung der Zus. durch die Elementaranalyse ist nahezu unmöglich, bessere Dienste leistet die Kryoskopie in Naphthalinlsg. — Zur Extraktion der KW-stoffe aus den Blüten kann man zwei Methoden benutzen. 1. Extraktion durch PAe.: Man extrahiert die Blüten h. oder k. mit PAe., engt den Auszug bis zur Konsistenz eines weichen Extraktes ein, nimmt den Rückstand in überschüssigem sd. Aceton auf und läßt die Lsg. erkalten, wobei der KW-stoff sich in gelben Flocken ausscheidet, während die übrigen Stoffe gel. bleiben. Das Rohprod. reinigt man durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge oder Umkrystallisieren aus Ä. oder Aceton. — 2. Extraktion durch A.: Man erschöpft die Blüten durch sd. A., dampft den Auszug zum Extrakt ein, nimmt dieses durch 1,5—2°/ig. wss. NH_3 wieder auf, schüttelt die Fl. häufig, bis sich die oxydierten Gerbstoffe nahezu gel. haben, erschöpft die Lsg. durch Ä., bringt den äth. Auszug zur Trockne, verseift den Rückstand mit 10°/ig. alkoh. Kalilauge, dest. den A. ab u. erschöpft die Seifenlsg. von neuem mit Ä. Man verjagt den Ä. und löst den Rückstand in viel sd. A.; beim Erkalten der Lsg. scheidet sich der KW-stoff allein ab. Ausbeute: 2—4 g pro kg getrockneter Blüten.

Allgemeine Eigenschaften. Die KW-stoffe sind wl. in den k. Lösungsmitteln, am leichtesten l. sind sie in h. Bzl., Chlf., CCl_4 u. CS_2 ; mit fl. Naphthalin sind sie mischbar. Um die KW-stoffe in krystallinische Form zu bringen, löst man sie in sd. Aceton u. läßt die beim Erkalten sich abscheidenden Prodd. 1—2 Tage vor dem Abfiltrieren in der Mutterlauge liegen. Auch beim Abscheiden aus verd. äth. Lsg. werden die KW-stoffe in der Regel krystallinisch (Blättchen), während konz. äth. Lsgg. gelatinieren. — Der F. (MAQUENNEScher Block) liegt zwischen 53 u. 65°, schwankt aber etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens. Schärfer ist der E. zu bestimmen. Beim Erhitzen auf 100° entwickeln die KW-stoffe denselben Geruch wie geschm. Paraffin u. gleichen diesem nach dem Erkalten in Aussehen, Konsistenz und Bruch. — Gut gereinigte KW-stoffe reagieren mit Brom in CCl_4 -Lsg. innerhalb 24 Stdn. nicht. Durch 30 Minuten langes Kochen mit einer Lsg. von KMnO_4 in Aceton werden die KW-stoffe kaum angegriffen. Bei 130—145° reagiert HNO_3 , D. 1,075, auf die KW-stoffe unter B. von Nitroverb., während bei 175° teilweise Zers. erfolgt.

KW-stoff aus Arnica montana, $C_{30}H_{62}$. Bei der Extraktion der Blüten mittels PAe. erhält man neben Arnidol ein KW-stoffgemisch vom F. 61—64° u. den *KW-stoff* $C_{30}H_{62}$, perlmutterglänzende, hexagonale Blättchen aus Ä. oder Aceton, F. 62°, E. 65,5°, Mol.-Gew. 427, ber. 422. — *KW-stoff aus Matricaria chamomilla*, $C_{26}H_{50}$, extrahiert durch PAe., gereinigt durch längeres Schmelzen bei 80°, Blättchen aus Aceton, F. 52—54°, E. 57,5°, Mol.-Gew. 403, ber. 403. — *KW-stoff aus Antennaria dioica*, $C_{18}H_{38}$, extrahiert durch PAe., Blättchen aus Aceton, F. 64—66°, E. 65°, Mol.-Gew. 396, ber. 394. — *KW-stoff aus Wurmsamen*, $C_{32}H_{66}$, extrahiert durch PAe., weiße Blättchen aus Aceton, F. 55—58°, E. 61°, Mol.-Gew. 456, ber. 450, entwickelt selbst in gereinigtem Zustande bei der Einw. von Brom in CCl_4 -Lsg. noch HBr. — *KW-stoff aus Tussilago Farfara*, $C_{27}H_{50}$, extrahiert durch A., weiße, glänzende, hexagonale Blättchen aus Aceton, F. 57—59°, E. 60°, Mol.-Gew. 381, ber. 380. — *KW-stoff aus Tilia europea*, $C_{28}H_{58}$, extrahiert durch PAe., weiße Blättchen aus Bzl. + A., F. 54—56°, E. 60,5°, Mol.-Gew. 399, ber. 394. — *KW-stoff aus Linaria vulgaris*, $C_{30}H_{62}$ (KLOBB und FANDRE, Bull. Soc. Chim. de Paris [3] 35. 1210; C. 1907. I. 574); Mol.-Gew. 418, ber. 422. — *KW-stoff aus Anthemis nobilis*, $C_{30}H_{62}$, extrahiert durch PAe., große, borsäureähnliche Blättchen aus Ä., Aceton oder Bzl. + A., F. 64°, E. 65°, Mol.-Gew. 423, ber. 422, identisch mit dem *Anthemol*, $C_{18}H_{36}$, von NAUDIN. Neben diesem KW-stoff enthält der PAe.-Auszug Antheosterol und vermutlich einen zweiten KW-stoff. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 940—50. 5/11.) DÜSTERBEHN.

E. Schulze und G. Trier, *Über die pflanzlichen Betaine und über Stachydrin*. Erwiderung auf R. ENGELANDS Prioritätsansprüche (vgl. S. 980). (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 326—28. [7/11.] 3/10.) BLOCH.

G. Powarnin und A. Ssekretow, *Über die Kermeswurzel*. Vf. untersuchte die Wurzel von *Statice Gmelini* aus dem Donschen Gebiet auf ihre Bestandteile hin. Die Zus. war folgende: Gesamtmenge an löslichen Verb. 30,15%, Gesamtmenge an Nichtgerbstoffen 14,45%, Gesamtmenge an Tanniden 15,70%, Gesamtmenge an W. 10,76%, Zuckerarten 2,03%, Asche 4,23%, Harze 0,37%. Ellagsäure und Ellagerbsäure wurden nicht gefunden. Die Gerbstoffe sind leicht oxydierbar und bestehen wenigstens aus zwei Arten, die sich durch verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Tannids unterscheiden. Glucotannide scheinen nicht vorhanden zu sein. Die Tannide enthalten Gallussäure und geben bei der Hydrolyse *Phlobaphene* von roter und brauner Färbung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1024 bis 1034. 1/10. Moskau. Lab. d. Techn. Schule.) FRÖHLICH.

H. Micheels und P. De Heen, *Zur Frage der Wirkung des Wechselstromes auf die Keimung*. Die Wrkg. des Wechselstromes auf die Keimung ist vergleichbar der von der kathodischen Fl. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 51; C. 1910. I. 1798) ausgeübten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 665—68. 1/10. [6/8.]) LOB.

C. Ravenna und M. Zamorani, *Über die Bildung von Blausäure bei der Keimung der Samen*. (Vgl. S. 1485.) Nach SOAVE (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 428; C. 1903. II. 1726) findet eine Neubildung von HCN auch unter Bedingungen statt, unter denen jede Aufnahme N-haltiger Verb. aus dem Boden ausgeschlossen ist, nach GUIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1023; C. 1909. I. 88) dagegen würde bei ätiolierten Pflanzen nur die in den Samen vorgebildete HCN verbraucht, bei den grünen Pflanzen dagegen wird zunächst auch nur diese HCN verbraucht, später aber mit Einsetzen der Chlorophylltätigkeit findet auch Neu-

bildung statt, aber in Medien mit N-haltigen anorganischen Verbb. Vf. berichten nun über Verss. mit Samen von a) *Sorghum vulgare*, die keine oder nur ganz geringe Mengen von HCN enthalten. In 2 Metallkassetten mit mehreren Abteilungen wurden auf gewaschenen, geglühten Kiesel sand die Samen gebracht und nach dem Anfeuchten des Sandes mit destilliertem W. die Samen im Licht, bezw. lichtgeschützt gehalten. Das Destillat der keimenden Samen, der grünen wie ätiolierten, zeigte die Berlinerblauk. Im Licht wie im Dunkeln hatte sich HCN gebildet; ihre Menge nahm mit der Dauer der Keimung zu, bis zu einer gewissen Grenze, jenseits der sie abnahm. Der $\%$ -Gehalt an HCN war für gleiche Keimperioden bei den im Dunkeln gewachsenen Pflanzen geringer als bei den im Lichte. So betrug z. B., die Saat geschah am 24/11., für jede Probe 7 g Samen, der $\%$ -Gehalt an HCN am 7/10. 1909 im Licht 0,0462, im Dunkeln 0,0308, am 13/10. 0,1041, bezw. 0,0694, am 16/10. 0,0848, bezw. 0,0655, 17/10. 0,0848, bezw. 0,0771, am 18/10. 0,0540, bezw. 0,0540, am 21/10. 0,0540, bezw. 0,0385, am 3/1. 1910 0,0501, bezw. 0,0424. b) *Linum usitatissimum*, die in 100 g Samen 0,027 g HCN enthielten, aber bei der Keimung im Lichte wie im Dunkeln eine Zunahme an HCN ergaben. Die Verss. bestätigten die mit den Samen von *Sorghum vulgare*, sprechen also für die Anschauung von SOAVE. Vf. nehmen an, daß die Blausäure in den Keimen der Samen sich aus den Reserven ebenso bildet, wie sie in den bereits entwickelten Pflanzen auch direkt aus Kohlenhydraten und anorganischem N entsteht. Demgemäß lieferte Leinsamen im diffusen Licht in CO_2 -freier Luft, d. h. wenn weniger Gelegenheit zur B. von Kohlenhydraten, weniger HCN als in n. Atmosphäre. Verss. mit HCN-freien Leinsamen ergaben im vollen Sonnenlicht keine großen Unterschiede für die Menge HCN in n. und in CO_2 -freier Atmosphäre. Schließlich ergaben Samen, die im Dunkeln gehalten wurden, wenn sie mit 2 $\%$ ig. Glucose benetzt wurden, größere Mengen HCN, als wenn sie mit reinem Wasser angefeuchtet wurden. Danach würden also die Kohlenhydrate bei der B. von HCN während der Keimung eine wichtige Rolle spielen; der erforderliche N stammt vielleicht aus dem bei der Keimung der Samen entstehenden NH_3 . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 356—61. 2/10. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

V. Nazari, *Einfluß einiger künstlicher Oxydasen und einiger Metallverbindungen auf die Vegetation von Getreide*. Vf. folgert aus seinen Verss., daß das Mangan sowohl als Bestandteil einer künstlichen Oxydase wie bei der Behandlung der Samen damit oder als irgend ein die Fruchtbarkeit erhöhender Bestandteil einen bemerkenswerten günstigen Einfluß, verschieden für die verschiedenen Verbb. (MnSO_4 , MnO_2 , MnCO_3) ausübt. *Eisenoxyd* kann in manchen Fällen günstig auf die Kornbildung wirken, während Ferrosulfat von bemerkenswertem Nutzen nur gegen Rost sich erwies. *Cu-* und *Al-Salze* haben auf die Vegetation von Getreide einen ungünstigen Einfluß ausgeübt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 361—67. 2/10.; Staz. sperim. agrar. ital. 43. 667—86.)

ROTH-Cöthen.

Jean de Rufz de Lavison, *Über die eine Auswahl treffende Rolle der Wurzel bei der Absorption der Salze*. Vf. hat kürzlich festgestellt, daß die Wurzel die Salze, welche das Protoplasma nicht durchdringen, in den Korkzellen des Endoderms zurückhält. Um den Einfluß des beblätterten Stengels und der Wurzel auf das Aufsteigen der Salze kennen zu lernen, hat Vf. bewurzelte Bohnenpflanzen u. abgeschnittene Stengel der gleichen Pflanze in $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg. von NaCl , KCl und CaCl_2 eingesetzt und die Absorption dieser Salze studiert. Die Unters. der nach Beendigung des Vers. übrig gebliebenen Lsgg. ergab, daß der abgeschnittene Stengel die 3 Lsgg. mit der gleichen Schnelligkeit, also ohne Auswahl aufnimmt, während die Wurzel eine deutliche Auswahl trifft. Das Verhältnis zwischen der

in einem bestimmten Volumen der ursprünglichen Fl. und dem gleichen Volumen der von der Pflanze aufgenommenen Lsg. enthaltenen Salzmenge war für KCl nahezu gleich 1, für CaCl_2 nahezu gleich 0,6, für NaCl nahezu gleich 0,55. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 675—77. [17/10.]) DÜSTERBEHN.

H. J. Hamburger, *Zur Biologie der Phagocyten. VII. Einfluß von Ca-Ionen auf die Chemotaxis.* (Biochem. Ztschr. 26. 66—84. 14/6. — C. 1910. II. 669.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Ravenna und G. Pighini, *Über den Stoffwechsel der Schimmelpilze. Untersuchungen über Aspergillus fumigatus. I. Mitteilung.* Vff. haben bei Kulturverss. aus *Aspergillus fumigatus* einmal eine toxische Substanz, eine in ihrer Natur noch nicht aufgeklärte Verb., farblose Krystalle (aus A.), F. um 300° , fast unl. in W., k. A. und Ä., wl. in Ä., isoliert, die starke toxische Wrkkg. zeigte. 5 mg dieser Verb. vermochten zwei Hündinnen zu töten und bei einer dritten schwere Krankheitserscheinungen hervorzurufen. In einem zweiten Falle wurde bei gleicher Arbeitsweise statt der toxischen Verb. nur Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, in einem dritten Falle nur Trehalose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, erhalten (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 312—16. 18/9. Bologna. Agrikulturchem. Lab. Univ. Bologna. u. psychiatrisches Inst. von Reggio Emilia.) ROTH-Cöthen.

Ludwig Rose, *Beiträge zur Kenntnis der Organismen im Eichenschleimfluß.* Vf. hat den im Eichenschleimfluß hauptsächlich vorkommenden Organismus, *Endomyces Magnusii*, eingehend morphologisch und physiologisch untersucht; die Resultate sind im Original durch Tafeln veranschaulicht. Der Pilz ist mit dem von HANSEN und HOLTZ als *Oidium Ludwigii* beschriebenen identisch. — Die Verss. über die Physiologie des Pilzes erstrecken sich auf das Gärvermögen gegenüber verschiedenen Zuckern, Assimilation derselben sowie Assimilation von Eiweiß und seinen Spaltprodd. Glucose, Mannose, Fructose, Rohrzucker und Raffinose wurden stark, Galaktose spurenweise vergoren, während mit Arabinose, Xylose, Maltose, Lactose, Melibiose, Trehalose, Inulin, Rhamnose, α - und β -Methylglucosid, Mannit, Dulcit, Quercit und Erythrit keine Gärung eintrat. Dagegen erwies sich zur Assimilation einzig Maltose als geeignet, die also entweder ungespalten aufgenommen oder anders als hydrolytisch gespalten wird. Daher muß man, um normale Gärung zu erhalten, neben Dextrose als zymotischer Nahrung Maltose als genetische Nahrung darreichen. Die N-Quelle erwies sich als einflusslos auf die Assimilation der Glucose. Untersucht wurden Pepton WITTE, Asparagin, Asparaginsäure, Arginin, Lysin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Hypoxanthin, Adenin, Uracil, Thymin, Guanidinhydrochlorid.

Eine Anzahl von Metallsalzen und organischen Verbb. üben auf den Pilz giftige Wrkg. aus. KMnO_4 wird in 0,5% alkal. Lsg. vollständig zu MnO_2 reduziert, was auf das Vork. von Hydrogenase schließen läßt. Durch die Entw. von H_2S in gärenden Würzekulturen, die mit S versetzt waren, konnte das Vorhandensein eines derartigen Enzyms nachgewiesen werden. Methylenblau wurde zwar nicht reduziert, doch ist, da auch keine Gärung eintrat, eine Giftwrkg. des Farbstoffs als Grund dafür anzunehmen.

Außer *Endomyces Magnusii* wurden im Eichenschleimflusse noch aufgefunden: *Apiculatushefen*, *zygosaccharomycesähnliche Hefen*, *Torulahefen* und *Prototheca Zopfii* KRÜGER, deren Verhalten gegen die verschiedenen Zucker gleichfalls unter-

sucht wurde. (Wehschr. f. Brauerei 27. 525—26. 15/10. 542—47. 22/10. 556—57. 29/10. 568—71. 5/11. 582—85. 12/11. 592—95. 19/11. Berlin. Botan. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.)

PINNER.

Medizinische Chemie.

Emil Abderhalden und Florentin Medigreceanu, *Beitrag zur Kenntnis der Bausteine der Zellen von Tumoren*. Die Best. des Gehaltes an Tyrosin, Glutaminsäure und Glykokoll von verschiedenen Tumorarten, nämlich Carcinom aus Kuhleber (1., 2. u. 3.), Sarkom von Ratte (4.) u. Carcinom von Maus (5.) ergab folgende auf den Eiweißgehalt bezogene Prozentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Tyrosin . . .	2,05%	2,15%	1,95%	1,75%	2,0%
Glutaminsäure .	12,0 %	11,2 %	12,8 %	12,5 %	11,5%
Glykokoll . . .	1,8 %	1,5 %	2,20%	1,80%	2,0%

Diese Werte zeigen keine größeren Unterschiede, als wie man sie bei Verarbeitung normaler Gewebe enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 66—71. 17/10. [28/8.] London. Imperial Cancer Research Fund und Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden, Richard Freund und Ludwig Pincussohn, *Serologische Untersuchungen mit Hilfe der „optischen Methode“ während der Schwangerschaft und speziell bei Eklampsie*. (Vgl. ABDERHALDEN, PINCUSOHN, S. 99.) Es sollte entschieden werden, ob der Organismus von Schwangeren beim Übertritt der blutfremden chorialen Zellbestandteile in das Blut Fermente an das Plasma abgibt, welches die Placentabestandteile abzubauen vermag. Die Unters. erfolgt derart, daß man aus menschlichen Placenten nach der üblichen Methode Pepton darstellte und auf dieses das Serum von 50 Schwangeren einwirken ließ. Eine Veränderung der optischen Drehung des *Placentapeptons* deutete auf das Vorhandensein eines das Placentapepton spaltenden Fermentes. Bei normalem Verlauf der Schwangerschaft erfolgten Spaltungen in den ersten Monaten der Schwangerschaft, später nicht mehr. In 3 von 4 Eklampsiefällen war eine ausgesprochene Spaltung zu beobachten, im 4. Falle (mit tödlichem Ausgange) erwies sich das Serum unwirksam. Über die biologische Deutung dieser Befunde vergl. das Original. (Prakt. Ergebnisse der Geburtshilfe u. Gynäkol. 2. 367—74. 24/10. Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule u. Frauenklinik d. Charité. Sep. von d. Vf.) GUGGENHEIM.

Erwin Jacobsthal, *Versuche zu einer optischen Serodiagnose der Syphilis*. Die WASSERMANNsche Rk. beruht, wie sich durch einen Zentrifugervers. zeigen läßt, auf einem Präcipitationsvorgang, der sich häufig makroskopisch u. bei ultramikroskopischer Beobachtung (Dunkelfeldbeleuchtung) auch da feststellen läßt, wo makroskopisch noch kein Nd. vorhanden zu sein scheint. Vf. verfolgte das ultramikroskopische Bild von natürlichen und künstlichen Extrakten verschiedener Herkunft, sowie den Vorgang der B. der Präcipitate mit verschiedenen Extrakten vergleichend. Beim Zusammenbringen von Serum u. Extrakt entsteht das Präcipitat durch eine Agglutination bei gleichzeitiger Ausflockung; beide Vorgänge sind nicht streng zu trennen. Es wurde versucht, die ultramikroskopische Präcipitationsrk. zu einer praktisch brauchbaren optischen Serodiagnose der Syphilis zu verwenden. Bei Auswahl geeigneter Extrakte ist eine optische Serodiagnose der Syphilis sehr wohl möglich u. bietet durch ihre Einfachheit, Sicherheit und die Möglichkeit der Verwendung sehr geringer Materialmengen gewisse Vorteile. Die künstlichen Extrakte,

sowie Meerschweinchenherzextrakt sind zur Anstellung der optischen Serodiagnose ungeeignet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experm. Therap. I. Tl. 8. 107—28. 7/11. [16/8.] Hamburg. Bakter.-serolog. Abtlg. d. Patholog. Inst. am Allgem. Krankenhaus St. Georg.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln*. Die Ergebnisse der Unters. von 70 derartigen Mitteln werden kurz zusammengefaßt mitgeteilt (vgl. JUCKENACK und GRIEBEL, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 655; Pharmaz. Ztg. 55. 17; C. 1910. I. 756). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 500—5. 15/10. [26/7.]; Pharmaz. Ztg. 55. 889—90. 2/11. Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibez.) RÜHLE.

A. Bianchi, *Moderne Arzneiformen, Fluidextrakte*. Vf. empfiehlt eine größere Beachtung der Fluidextrakte. Er spricht sich gegen eine Einstellung dieser Extrakte auf einen bestimmten Titer aus u. verlangt, daß das aus vorschrittmäßiger Droge hergestellte Extrakt in dem Verhältnis von 1 ccm zu 1 g Droge stehen soll. (Boll. Chim. Farm. 49. Beilage. 1—18. [2/2.] Cuneo.)
HEIDUSCHKA.

C. J. Reichardt, *Radant*. Radant ist ein von der Firma MAX QUEISER, Charlottenburg, in den Handel gebrachtes Fußbadpulver u. besteht nach der vom Vf. ausgeführten Unters. wahrscheinlich aus borsäuren Alkalien, Gerbsäureverbb., etwas Pflanzenpulver u. wachsähnlicher Substanz mit Parfümzusatz. Formaldehyd konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Pharmaz. Ztg. 55. 869. 26/10.)
DÜSTERBEHN.

Franz Müller, *Über Vasotonin*. Polemiken gegen SPIEGEL (S. 1494). (Therap. Monatsh. vom 24/8. und 24/10. Sepp. vom Vf.)
DÜSTERBEHN.

James Burmann, *Über das in den Digitalisblättern und -präparaten bestimmte Digitoxin*. (Vgl. S. 846.) Vf. hat *krystallinisches Digitoxin-Merck*, aus Digitalisdialysat nach dem Verf. von KELLER abgedehntes, amorphes Digitoxin (vom Vf. *Pseudodigitoxin* genannt) und aus dem Digalen isoliertes, sog. l. *Digitoxin-Cloetta* miteinander in chemischer und physiologischer Beziehung verglichen. Digitoxin-Merck, weißes Krystallpulver, F. 247,5° ohne Zers., l. bei 20° in W. zu 0,0016%, in absol. Ä. zu 0,0045%, leichter l. in A., noch leichter in Chlf., unl. in PAe., scheidet sich aus verd. A. in Blättchen mit 5 Mol. Krystallwasser ab, die bei 105° entweichen. Pseudodigitoxin, weißes, amorphes Pulver, F. 140—150° unter Zers., l. bei 20° in W. zu 0,196%, in absol. Ä. zu 0,421%, ll. in A., Chlf. u. Essigester, unl. in PAe. Das *Digalen* ist eine 0,03%ig. Lsg. von l. Digitoxin-Cloetta, die außer 25% Glycerin auch ca. 7% A. enthält. Das aus dem Digalen abgedehnte l. Digitoxin-Cloetta ist ein amorphes, weißes Pulver, F. 140—150° unter Zers., l. bei 20° in W. zu 0,19%, in absol. Ä. zu 0,435%.

Beim krystallinischen Digitoxin betrug der Fockesche Wert V 3,3, die GOTTLIEBSche Frocheinheit (F. E.) 0,3 mg, die toxische Dosis pro kg Kaninchen 2,6 mg, beim Pseudodigitoxin 1,6, bezw. 0,65 mg, bezw. 8 mg, beim l. Digitoxin-Cloetta 1,7, bezw. 0,6 mg, sämtlich in 1%ig. verd.-alkoh. Lsg. In 0,3%ig. Lsg., die 7% A. und 25% Glycerin enthielt, waren die Frochwerte beim Pseudodigitoxin und Digitoxin-Cloetta nicht zu bestimmen, während die toxische Dosis pro kg Kaninchen im ersteren Falle 9,2, im letzteren Falle 10,3 ccm betrug. Beim Digitoxin-

Cloetta konnte die toxische Dosis für Kaninchen in 1‰ig. verd.-alkoh. Lsg. aus Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Das in den Digitalisblättern und -präparaten nach der Methode von KELLER bestimmte Digitoxin (Pseudodigitoxin) unterscheidet sich also vom wahren, krystallinen Digitoxin durch seinen amorphen Zustand, seinen F., seine Löslichkeit in W. und Ä. und seine toxischen Eigenschaften. Das Pseudodigitoxin und das l. Digitoxin-Cloetta dürften identische Körper sein. Die Best. des Digitoxingehaltes in den Digitalisblättern etc. hat ihren Wert, wenn man annimmt, daß das Pseudodigitoxin stets dieselbe Menge von wahren Digitoxin enthält und eine direkte Beziehung zwischen dem Pseudodigitoxingehalt u. demjenigen an anderen wirksamen Glucosiden besteht. Das Extraktionsverf. von KELLER liefert also ein mit anderen Substanzen gemischtes oder vereinigt Digitoxin, welche durch die komplizierten Methoden von NATIVELLE, SCHMIEDEBERG und KILIANI entfernt werden. (Bull. Soc. Chim de France [4] 7. 973—82. 5/11. Aigle. Lab. de la Zyma.) DÜSTERBEHN.

H. Ribaut, *Über die Beständigkeit des Kirschlorbeerwassers*. Vf. hat 10 Proben Kirschlorbeerwasser mit einem Gesamt-HCN-Gehalt von 1,620—10,152‰ 7 Monate hindurch auf die Beständigkeit des Titers hin untersucht und dabei festgestellt, daß der HCN-Gehalt mit der Zeit abnimmt, daß aber die Abnahme keine gleichmäßige ist. Einen bestimmten Grund kann Vf. nicht angeben; er vermutet u. a. einen Einfluß der Alkalinität des Glases. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 583—87. Okt. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

H. Frerichs, *Über die Darstellung von Chinatinkturen und über den Gehalt derselben an Alkaloiden*. (Vgl. R. GAZÉ, S. 1494.) Vf. hat die Methode des D. A. B. IV., diejenige der italienischen Pharmakopöe und das Perkolationsverf. zur Herst. der Chinatinkturen benutzt und die alkaloidreichsten Tinkturen bei der letzteren Arbeitsweise erhalten. Benutzt wurde eine Chinarinde von 5,8‰ Alkaloidgehalt. Bei Anwendung des Verf. des D. A. B. IV. gingen nur 67,1‰, bei Anwendung der Methode der italienischen Pharmakopöe 72,9‰, bei Benutzung des Perkolationsverf. 84,45‰ der Alkaloide der Rinde in die einfache, bzw. 66,5, 72,3, 91,3‰ in die zusammengesetzte Chinatinktur über. Die einfache Chinatinktur enthielt dementsprechend 0,8225, 0,895, 1,04‰, die zusammengesetzte 0,4975, 0,5375, 0,675‰ Alkaloid. — Zur Best. des Alkaloidgehaltes in der Chinarinde und ihren Präparaten ist die Methode von FROMME zu empfehlen. (Apoth.-Ztg. 25. 836—37. 26/10. Braunschweig.) DÜSTERBEHN.

L. Van Itallie und M. Kerbosch, *Beitrag zur Kenntnis des Opiums*. Verschiedene Opiumsorten wurden auf mikrochemischem Wege auf die Ggw. von Narkotin, Papaverin, Narcein, Thebain, Codein u. Morphin untersucht. Die vier letztgenannten Alkaloide ließen sich stets nachweisen; Narkotin fehlte in einem, Papaverin in mehreren der untersuchten Muster. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 1186—91. 5/11. Leiden. Pharm. Univ.-Lab.) HENLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Domenico Lovisato, *Über eine neue Art Vanadat in dem Kupfervorkommen von Bena (de) Padru bei Ozieri in der Provinz Sassari*. Dieses mit Descloizit isomorphe Mineral, D. 5,716, enthielt in ‰:

V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	PbO	ZnO	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO	H ₂ O
19,37	0,18	53,76	2,45	13,13	6,54	0,05	3,45

Beobachtete Formen: (111) (130) (110) (100) (010). Man muß es wohl als ein neues Mineral ansehen, doch sind vor einer Namengebung noch weitere Untersuchungen erforderlich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 326—33. 2/10.)
ROTH-Cöthen.

E. T. Allen und J. K. Clement, *Die Rolle des Wassers im Tremolit und gewissen anderen Mineralien.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 317—37. 5/11. [21/7.] — C. 1908. II. 2033.)
BUSCH.

Fred. Eugene Wright und Esper S. Larsen, *Quarz als geologisches Thermometer.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 333—69. 5/11. [21/7.] — C. 1909. II. 553.)
BUSCH.

F. Hart, *Analyse eines fossilen Holzes.* In einem dem Miocän angehörigen Ton bei Cuxhaven wurde ein Palmenholzstück von nachstehender Zus. gefunden: Hygroskop. H_2O 1,45%, CO_2 und chemisch gebundenes H_2O 8,21, Kieselsäure 51,72, Sesquioxide 0,26, beide in HCl unl.; in Soda l. organische Stoffe; in HCl l. waren: 0,25 Kieselsäure, 26,80 Tonerde, 2,68 Eisenoxyd, 7,04 Kalk, 0,21 Magnesia, 0,23 SO_3 , 1,15 Alkalien. Während die Fossilien im allgemeinen die Zus. des Materials zeigen, in welchem sie eingebettet sind, findet sich hier die Tonerde im Ton und in HCl unl. Form (etwa 30%), im Palmenholzstück aber in einer in HCl II. Form. Das ist wohl capillarchemisch so zu erklären, daß ein in kolloidaler Lsg. befindlicher Körper, Ton ($Kaolin = 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O$), adsorbiert ist und allmählich in seine Bestandteile Tonerdehydrat und Kieselsäurehydrat gespalten wird. Bei der geringen Löslichkeit der beiden in W. sind sie in den Zellen des Palmenholzes niedergeschlagen und haben so die Versteinerung bewirkt. Im Laufe der Jahre ist durch das Palmenholz mit seiner großen Oberfläche eine Spaltung des Tones erfolgt. (Chem.-Ztg. 34. 1168. 3/11.)
BLOCH.

W. Mecklenburg, *Das Erdöl in Argentinien.* Der Vf. bespricht die Befunde von **Ernesto Longobardi** (Algunas investigaciones sobre los petróleos argentinos, Buenos Ayres 1909) über die Erdöle von Yacuiva (Bolivien), Salta (Tartagal und Aguaray), Cacheuta, Neuquén und Comodoro Rivadavia. Das beste Aussehen zeigen die Erdöle von Yacuiva und Salta, sie sind in der Durchsicht rötlichbraun und zeigen starke grünliche Fluorescenz. Ihrer Zus. nach stehen die Öle dem kaukasischen Erdöl nahe, viel näher als demjenigen von Pennsylvanien. Nur das Erdöl von Comodora Rivadavia kommt in den niedriger sd. Fraktionen dem amerikanischen Öl näher. In den höher sd. Fraktionen liegen die Werte der Konstanten der argentinischen Öle meist höher als die der russischen Fraktionen. Die erste Fraktion des Öles von Tartagal zeigte eine schwache Linksdrehung ($-0,5^\circ$), mittlere Fraktionen des Öles von Neuquén eine Rechtsdrehung von $1,8^\circ$. Ölfractionen von Comodora Rivadavia zeigten in 33%ig. benzolischer Lsg. $+2,3^\circ$ und $+1,4^\circ$. Mit Ausnahme des Öles von Neuquén, welches 0,8492% S enthielt, war der Schwefelgehalt nur gering. Über weitere Einzelheiten vgl. das Original. (Chem.-Ztg. 34. 1150—52. 29/10.)
BLOCH.

A. Baumann und E. Gully, *Über die „freien Humussäuren“ des Hochmoores.* In dem vorliegenden Referat der bereits S. 1495 referierten Arbeit wird schärfer als an der letzteren Stelle hervorgehoben, daß es speziell die durch die kolloidale Zellmembran der Hyalinzellen des Sphagnums hervorgerufene Absorption ist, welche dem Hochmoortorf die scheinbar sauren Eigenschaften verleiht. (Mitt. der Kgl. Bayr. Moorkulturanstalt. Heft 4. 1910; Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 389—92. Okt. Ref. STREMMER.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. Duclaux, *Kältemischungen*. Vf. hat gefunden, daß beim *Mischen von Schwefelkohlenstoff und Aceton* ein beträchtlicher Temperaturabfall stattfindet. Führt man diese beiden Fl. durch 2 lange, etwa 1 mm weite Röhren bis an den Punkt, wo sie sich mischen sollen, und zwingt das Gemisch darauf, an der Außenseite der Röhren ihrer ganzen Länge nach zurückzufießen, so erzielt man durch dieses Prinzip des Temperatúraustausches mit einer geringen Menge von Fl. (1—2 Tropfen pro Sekunde) eine Temp. von -48° . So hat Vf. mit 100 cem CS_2 und 70 cem Aceton pro Stunde eine konstante Temp. von $-43,5^{\circ}$ in einem durch ein doppelwandiges, versilbertes Gefäß geschützten Volumen von 20 cem erhalten können. Derartig konstruierte App. ermöglichen, wenn sie einmal reguliert sind, stundenlang die Temp. nahezu konstant zu halten. — Durch dreimaliges Ausschütteln des CS_2 -Acetongemisches mit dem halben Volumen W. kann man eine fast vollständige Trennung der beiden Fl. erzielen und dieselbe dann durch Dest. vervollständigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 715—16. [24/10.*]) DÜSTERBEHN.

W. Müller, *Apparat zu gasvolumetrischen Bestimmungen*. Zusatz zum Referat von S. 1086. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2169. 18/11. [24/10.] Flix.) BLOCH.

Georg Preuss, *Apparate zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Arsens und Schwefels in Eisen und Stahl*. Der gleiche im Original abgebildete App. kann für die Best. von C, S oder As verwandt werden. Der Kolben, der zur Aufnahme des Materiales dient, ist mit einem Ansatzrohr zur Einführung der Säure, sowie mit einem seitlichen Röhrchen zum Durchleiten von CO_2 , oder bei Vorschaltung einer Schlange mit KOH für die Zuführung von CO_2 -freier Luft versehen. Auf dem Kolben befindet sich der Kühler eingeschliffen. Die sich entwickelnden Gase nehmen ihren Weg durch das in einer Kugel auslaufende Rohr. Bei der S-Best. wird an das Kühlerrohr eine Pipette angeschlossen, die in das Absorptionsgefäß führt. In dieser befindet sich oben eine runde Kuppel, als Kondensiergefäß dienend, in welcher ein Röhrchen bis fast auf den Boden geht. Oben seitlich an der Kugel ist eine kleine, runde Öffnung angebracht, durch welche die Gase ihren Weg zum Absorptionsgefäß nehmen. Bevor der App. in Betrieb gesetzt wird, muß das in der Pipette befindliche Kondensiergefäß zur Hälfte mit W. gefüllt werden. Zur As-Best. verschließt man das seitliche Ansatzröhrchen u. bedient sich einer einfachen Pipette. — Den App. für die S-Best. hat der Vf. in einer zweiten Konstruktion noch wesentlich vereinfacht. Beide App. sind im Original abgebildet, auf welches wegen näherer Einzelheiten verwiesen werden muß. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1980—81. 21/10. [18/8.] Gelsenkirchen-Schalke.) BLOCH.

Neuer Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks. Der gesamte App. ist von vorn zugänglich, so daß mehrere Einheiten zu Batterien bis zu 6 Stück zusammenstellbar sind. Die Dest. erfolgt aus einem gewöhnlichen Erlenmeyerkolben mit Schwannenhalsaufsatz, der billiger, haltbarer u. ebenso zuverlässig ist wie der bisher übliche Kugelaufsatz. Der Vorlagekolben steht in einem offenen, von W. durchflossenen Blechkasten. Zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. (Stahl u. Eisen 30. 1803—4. 19/10.) HÖHN.

O. Reinke, *Bestimmung der Stärke auf Farbe, Glanz, Säure und Stippen*. Vf. hat die Geräte zur Prüfung von Stärke von MÜLLER-URI in Braunschweig zu einem

Kästchen zusammenstellen lassen. Dasselbe enthält Glasplatten zum Ausbreiten und Glätten der Stärke, wodurch die Probe auf Glanz, Farbe und Stippen geprüft werden kann, ferner Farbstofflsg. zur Tüpfelreaktion für S. und Alkali, sowie Vergleichspräparate zur Glanzbest. Das Kästchen ist im Original abgebildet. (Chem.-Ztg. 34. 1193. 10/11.)

ALEFELD.

Paul Funke u. Co., „Fucoma Schnellapparatur“ zur Milch- und Rahmunter-suchung. Sie bezweckt eine Vereinfachung der Fettbest. sowohl nach dem Säure-verf., wie auch nach dem säurefreien Verf.; diese wird erreicht durch Verwendung der sogenannten „Butyrometertasche“, die zur Aufnahme von 4 Butyrometern ein-gerichtet ist, und deren serienweise Behandlung vom Füllen bis zum Herausnehmen aus der Zentrifuge gestattet. Die Handhabung wird an Hand von Abbildungen erläutert. Zu beziehen von PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H., Berlin N. 4, Chausseestr. 10. (Milch-Ztg. 39. 517—18. 29/10.)

RÜHLE.

Hans Jacob Moeller, *Internationale Farbenbestimmungen*. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 358—69. — C. 1910. II. 1500.)

BLOCH.

H. Noll, *Die temporäre Härte des Wassers*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 21. 640. 1455; C. 1908. I. 1739; II. 439.) Der eigentliche Zweck der Vers., Fest-legung einer genauen Methode, die über die Beteiligung der *Magnesia* an der temporären Härte in künstlichen Lsgg. und natürlichen Wässern Aufschluß gibt, konnte nicht erreicht werden. Störend erwiesen sich dabei die bei Salzlsgg. auf-tretenden Umsetzungen, die schließlich bis zu Gleichgewichtszuständen führen. — Lsgg. von Calciumdicarbonat hielten nach dem Auskochen soviel Carbonat in Lsg., daß der CaO-Gehalt annähernd 20 mg in l betrug, entsprechend 2 deutschen Härte-graden. — Magnesiumdicarbonatlsgg. zers. sich beim Kochen weit langsamer; in der ersten halben Stde. wird sehr wenig ausgeschieden, später nehmen die Aus-scheidungen bedeutend zu. Beim Kochen eines Lösungsgemisches von Calcium- u. Magnesiumdicarbonat wird der Kalk fast quantitativ ausgeschieden, andererseits wird auch die Ausscheidung der *Magnesia* beschleunigt. — Die Umsetzung der Härtebildner der permanenten Kalkhärte mit Magnesiumcarbonat verläuft je nach den Verhältnissen mehr oder weniger vollständig. Mit überschüssiger Calcium-sulfatlsg. setzt sich Magnesiumdicarbonat beim Einkochen fast vollständig unter B. von $MgSO_4$ um; es scheidet sich $CaCO_3$ u. nur sehr wenig $MgCO_3$ ab. — Ver-suche mit Torfwasser ergaben, daß die in den natürlichen Wässern enthaltenen organischen Substanzen auf die Ausscheidung der Carbonate und die Umsetzung der Sulfate von den Carbonaten anscheinend einen retardierenden Einfluß ausüben. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2025—29. 28/10. [30/7.] Hamburg. Staatl. Hygien. Inst. Direktor: DUNBAR.)

HÖHN.

E. Hintz und L. Grünhut, *Duplik an F. Henrich betreffend den Wiesbadener Kochbrunnen* (S. 1325). Weitere Auseinandersetzung. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2125—26. 11/11. [12/10.] Wiesbaden. Chem. Lab. FRESSENIUS.)

RÜHLE.

Jul. Fried. Sacher, *Über einen sehr empfindlichen Indicator*. Rote Radies-chen färben Leitungswasser bisweilen schwach bläulich. Werden die nicht-getrockneten Schalen von Radieschen mit demselben Gewicht von 96^o/_{ig}. A. bis zur Entfärbung in der Kälte extrahiert, so zeigt die abfiltrierte Farbstofflsg. eine schwach zwiebelrote Farbe, reagiert auf Lackmus neutral und hat einen eigen-tümlichen, wohl durch Senföle bedingten Geruch. Sind die Radieschen ganz frisch, so reagiert die Lsg. schwach sauer: man setzt dann $\frac{1}{100}$ -n. KOH zu bis zur schwach

132*

zwiebelroten Färbung und Neutralität gegen Lackmus. Die so erhaltenen Lsgg. sind gegen SS. und Alkalien sehr empfindlich, SS. erzeugen Rotfärbung (intensiver als bei Methylorange), Alkalien Grünfärbung, in stärkerer Konzentration Blaufärbung. Die Empfindlichkeit gegen Alkali ist größer als die von Methylorange oder Phenolphthalein, z. B. zeigten 50 ccm Düsseldorf Leitungswasser (Gesamtalkalität 15 Tle. CaCO_3 in 100000 Tln.) mit 2 ccm der alkoh. Farbstofflg. einen grünlichen Farbenton, mit Methylorange und Phenolphthalein keinen. Der blaugrüne Farbenton bei Leitungswasser nahm nach einigen Stunden an Stärke zu. Bei Titrationen schlägt der Radieschenfarbstoff scharf um. Er ist CO_2 -empfindlich. Es empfiehlt sich, auf Rot zu titrieren. (Chem.-Ztg. 34. 1192–93. 10/11.) BLOCH.

Jos. Schwertschlager, *Der Farbstoff der roten Radieschen*. Prioritätsreklamation und Bemerkung zu SACHER: „Über einen sehr empfindlichen Indicator“ (vgl. vorstehendes Referat). Der Vf. hat Ähnliches schon früher festgestellt. Der Farbstoff gehört in die Klasse der Anthocyane und in die Abteilung der *Önocyanine*. (Chem.-Ztg. 34. 1257. 26/11. [20/11.] Eichstädt.) BLOCH.


Paul Scheitz, *Über das Azolitmin des Handels*. Um das Azolitmin rein zu erhalten, wird es in NH_3 gel., die Lsg. mit HCl im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich ein Nd. abscheidet. Der mit h. W. ausgewaschene u. getrocknete Nd. wird mit einer Mischung von 2 Tln. A. + 1 Tl. W. so lange gekocht, bis sich der A. kaum mehr färbt. Der in A. unl. Rückstand ist amorph und schwarz mit grünliche Nuance; stickstoffhaltig; schm. noch nicht bei 390° , enthält nur Spuren von Asche; aus 100 g Handelsware erhielt Vf. 22 g; Löslichkeit wie die des Azolitmins aus Lackmus; kaum l. in W., A., Aceton; gut l. in konz. Ameisensäure; wird durch viel W. daraus wieder ausgeschieden; gegen andere Lösungsmittel ist es vollständig indifferent. Wird beim Überleiten von NH_3 dunkelblau, wobei es sich nach kurzer Zeit stark erwärmt; die Ammoniakverb. ist beständig; l. in W. mit roter Farbe, scheidet sich daraus beim Ansäuern ab. Aus der wss. Lsg. wird das Azolitmin durch die Salze der Schwermetalle abgeschieden. Die NH_3 -Verb. ist als *Indicator* sehr empfindlich; 1 ccm einer Lsg. von 0,1 g in 100 ccm W. gibt in 100 ccm ausgekochtem W. mit 0,8 ccm $\frac{1}{100}$ -n. KOH schon eine gut wahrnehmbare Blaufärbung, die nach Zugabe von 0,5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl rot wird. Außer NH_3 wird auch Methyl- und Dimethylamin unter Wärmeentw. gebunden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 735–36. 15/10. Budapest. Lab. für allg. Chemie der K. techn. Hochschule.) BUSCH.

Paul Scheitz, *Über den in Alkohol löslichen Teil von Lackmus*. (Vgl. vorst. Ref.) Es ist dem Vf. gelungen, aus dem in A. l. Teil von Lackmus eine Substanz zu isolieren, welche gut charakterisierbar ist und als *Indicator* an Empfindlichkeit das Azolitmin übertrifft. Aus 1 kg gereinigtem Lackmus wurden 15 g dieser Substanz (aschenfrei) in einer aus dem Original zu ersiehenden Weise gewonnen. Sie ist hellbraun, verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen, gut l. in Pyridin und konz. Ameisensäure; die ammoniakal. Lsg. ist bei entsprechender Verdünnung blau, mit violetter Nuance. Die Ammoniakverb. erhält man beim Leiten von NH_3 über die Substanz, die dabei dunkelblau wird und sich stark erwärmt; l. in W. mit roter Farbe; 1 ccm einer Lsg. von 0,1 g in 100 ccm W. gibt in 100 ccm ausgekochtem W. mit 0,4 ccm $\frac{1}{100}$ -n. KOH schon wahrnehmbare Blaufärbung, die nach Zugabe von 0,3 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl in Rot übergeht; die NH_3 -Verb. ist beständig, zers. sich bei 115 – 120° , ohne zu schmelzen, zers. sich über H_2SO_4 schnell; die wss. Lsg. ist sehr beständig; empfindlich gegen CO_2 . Außer NH_3 wird auch Methyl- und Dimethylamin unter Wärmeentw. gebunden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 736–39. 15/10. Budapest. Lab. für allg. Chemie der K. techn. Hochschule.) BUSCH.

Paul Jannasch, *Über die Wirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf Mineralien und deren Benutzung zu ihrer quantitativen Analyse.* (Vorläufige Mitteilung.) Mit Rücksicht auf CAMBOULIVES (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 616; C. 1910. I. 990) macht Vf. darauf aufmerksam, daß er selbst bereits eine größere Anzahl vollständiger *Mineralanalysen* auf dieser Basis ausgeführt hat (vgl. z. B. JANNASCH, HARWOOD, Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 127; C. 1909. II. 1375). Über die Zahlen zweier Fluorapatitanalysen vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3135—36. 12/11. [15/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) JOST.

Ernst Rupp, *Die Fällung des Sulfations als Bariumsulfat.* Für Schwefelsäurebest., bei welchen es nicht so sehr auf die Zeit, als auf Genauigkeit und reine Ndd. ankommt, empfiehlt der Vf. bei Abwesenheit von Schwermetallen nachstehendes Verf.: Man erhitzt die schwach salzsaure Lsg. (250 ccm entsprechen etwa 1,5 g BaSO₄) zum wallenden Sd., gibt dazu die sd. BaCl₂-Lsg. (200 g wasserfreies Salz in 1 l) auf einmal, so daß ein Überschuß von etwa 50% (20—100% sind zulässig) vorhanden ist, läßt bis zum anderen Tag stehen, gießt die überstehende klare Fl. möglichst weit ab durch ein Filter, kocht den Nd. mit je 125 ccm schwach angesäuertem (HNO₃) W. je ¼ Stde., läßt absitzen, gießt die klare Fl. durch dasselbe Filter und setzt dies fort, bis das Filtrat chlorfrei ist. Man sammelt die Waschwässer, durchsticht das Filter, spritzt den Nd. auf dem Filter zu den Waschwässern, konz. diese bis auf 200 ccm über freier Flamme, gibt 2 ccm gesättigte Ba(NO₃)₂-Lsg. hinzu, läßt ½ Stde. unter Kühlung absitzen, bringt den entstandenen Nd. auf ein Filter, die Hauptmenge des Nd. auf dasselbe Filter und trocknet bei 100°. Man versacht die beiden Filter für sich im Porzellantiegel, bringt die Hauptmenge des Nd. auch dazu und glüht mit kleiner Flamme.

Zur Best. von *schwefelsaurem Kalium im Meerwasser (in destilliertem W.)* säuert man etwa 250 g Meerwasser schwach an, erhitzt zum wallenden Sd., gibt in dünnem Strahl 20%ig. sd. BaCl₂-Lsg. in 33%ig. Überschuß (10—50% sind zulässig), läßt ½ Stde. lang absitzen, gießt die klare h. Fl. durch ein Filter ab, schwemmt den Nd. einmal mit 100 ccm sd. W. auf, wäscht ihn auf dem Filter chlorfrei, trocknet Filter mit Nd., versacht und glüht getrennt oder gemeinsam im Porzellantiegel.

Der Vf. verwendet den *Trichter* mit ziemlich langem Stengel, letzteren doppelt rechtwinklig  gebogen. (Chem.-Ztg. 34. 1201. 12/11) BLOCH.

L. Mathieu, *Bestimmung der schwefligen Säure.* (Vgl. S. 912.) Bei einem experimentellen Vergleich der in den verschiedenen Ländern üblichen Bestst. der *schwefligen Säure im Wein* kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die Methode von RIPPER sich sehr gut zur Best. der gesamt-schwefligen S. eignet, sie kann aber nicht zur Best. kleiner Mengen freier schwefliger S. verwendet werden und gibt keine genauen Werte, wenn es sich um Grenzmengen handelt. Dagegen eignet sich hierfür die Methode von HAAS, die genaue Resultate liefert. Auch die Probenahme von Weinen kann Differenzen in die Resultate bringen, wenn sie stattfindet, nachdem der Wein schon der Luft ausgesetzt gewesen ist oder in Gärung übergegangen ist. Der Vf. kommt zu dem Resultat, daß bei Anwendung einer geeigneten Methode die Best. der freien, gebundenen oder gesamten schwefligen S. ebenso sichere Resultate liefert, als andere Bestst. ergeben, und daß es daher unnötig ist, bei der Beurteilung irgendeine Rücksicht zu nehmen, und die angenommenen Grenzen zu verschieben. (Ann. des Falsifications 3. 410—17. Okt. Station Oenol. de Bourgogne, Beaume, Côte-d'Or.) BLOCH.

A. Stutzer, *Die Bestimmung der schwefligen Säure in Ablaugen von Sulfitecellulosefabriken.* In der Ablauge von Sulfitecellulosefabriken sind nicht nur Sulfite

und esterartige Verbb. der schwefligen S. mit Kohlenhydraten, sondern auch Ligninsulfosäure enthalten, welche die schweflige S. viel fester gebunden enthält. Will man die Ablauge auf den Gehalt an leicht abspaltbarer schwefliger S. untersuchen, und erhitzt man mit H_3PO_4 , so wird SO_2 zunächst aus Sulfiten u. den Verbb. der Kohlenhydrate, gleichzeitig zum Teil auch aus Ligninsulfosäure abgespalten, und man enthält je nach der Destillationsdauer recht wechselnde Mengen. Der Vf. hält es daher für notwendig, statt der Phosphorsäure eine flüchtige organische S., z. B. Essigsäure, zu verwenden. Diese zerlegt die unorganischen Sulfiten ebenso schnell wie H_3PO_4 , dagegen wird aldehydschweflige S. und Ligninsulfosäure bei kurzer Destillationsdauer nur wenig angegriffen. 25 cem der Ablauge werden mit 25 cem einer 25%ig. Essigsäure 15 Min. destilliert, die Dämpfe in Jodlsg. aufgefangen und in üblicher Weise weiter untersucht. Verss. mit aldehydschwefligsaurem Na haben gezeigt, daß Essigsäure 4,8% zers., Phosphorsäure 22,8%; bei ligninsulfosaurem Ca zers. Essigsäure 3,3%, Phosphorsäure 4,3%. (Chem.-Ztg. 34. 1167—68. 3/11.) BLOCH.

Edward Bartow und B. H. Harrison, *Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Wasser in Gegenwart von Schwefelwasserstoff*. Natürliches W. enthält bisweilen Substanzen, wie z. B. Schwefelsäure, die, wenn sie an NH_3 gebunden sind, dessen Destillation verhindern oder andere, wie z. B. H_2S , welche mit NH_3 zusammen überdestillieren und die NESZLERSche Probe stören. Die Vff. haben den Einfluß von saurem Calciumcarbonat, $MgCl_2$ und H_2S untersucht und gefunden, daß saures Calciumcarbonat und Magnesiumchlorid in den im W. gewöhnlich enthaltenen Mengen die Best. von NH_3 nicht hindern. Dagegen stört H_2S die Best. mit NESZLERS Reagens. Ist die Menge NH_3 groß, so kann H_2S durch Fällung mit Blei oder Zinksalz beseitigt und NH_3 direkt mit NESZLERS Reagens bestimmt werden, ist sie aber gering, so daß man dest. muß, so werden die Resultate sehr ungenau. Die Vff. haben nun wie beim Kjeldahlprozeß Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem ein Teil abdest. war, und das Destillat nicht mehr nach H_2S roch, wurde $\frac{1}{2}$ -n. NaOH im Überschuß hinzugefügt, weiter dest. und im Destillat NH_3 mit NESZLERS Reagens bestimmt. Die Resultate waren genügend genau. Um auch den Einfluß der Schwefelsäure auf den organ. Ammoniakstickstoff zu untersuchen, wurden neun Wasserproben mit und ohne H_2SO_4 -Zusatz untersucht. Es ergab sich, daß die Schwefelsäure keinen Einfluß auf den erhaltenen Betrag an NH_3 hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1256—59. Okt. [47.] Chem. Lab. Univ. of Illinois.) BLOCH.

J. C. Brünnich und F. Smith, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiummischung*. Da die Zuverlässigkeit dieser Methode von LUTZ u. SWINNE (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 298; C. 1909. II. 2197) in Frage gestellt wurde, haben Vff. deren Verss. mit schwächeren Arsenitlösungen, wie sie bei landwirtschaftlichen Untersuchungen gebräuchlich sind, wiederholt. Um die Verss. auch mit praktischen Bedingungen vergleichbar zu machen, setzten sie in einigen Fällen eine alkal. Lsg. von Holzteer zu. Aus den Verss. ergibt sich, daß Arsensäure in Ggw. von arseniger S. mit Hilfe von Magnesiumreagens bestimmt werden kann, wenn a) die Lsg. nicht viel mehr als 0,5% As_2O_3 enthält; b) nicht mehr Alkalisalze, als einem ursprünglichen Gehalt von ca. 1% NaOH entsprechen, in der Lsg. vorkommen; c) eine möglichst schwach ammoniakalische Magnesiummischung, enthaltend 5,5% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 10,5% NH_4Cl u. 1,4% NH_3 , verwendet wird; d) ein Zusatz von Ammoniak, der, obgleich von FRESSENIUS, TREADWELL u. a. empfohlen, selbst aber in reinen Arseniatlsgg. ganz unnütz ist, nicht stattfindet. — Ein Zusatz von 2,5 cem einer neutralen Ammoniumcitratlsg. zu 5 cem von arseniger Säurelsgg. u. 5 cem Magnesiumreagens verhinderte

einen Nd. in Lsgg., die 4% As_2O_3 enthielten. Bei Verwendung von 5 ccm einer Arseniatlsg. mit 0,0002 g As_2O_5 , 5 ccm Magnesiumreagens u. 2,5 ccm Ammoniumcitratlsg. wurde kein Nd. erhalten, sondern erst mit 0,0005 g As_2O_5 . Quantitative Verss. zeigten eine große Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats in Citratlösungen; man kann daher in Lsgg., die größere Mengen von Arseniaten u. Arseniten enthalten u. in Ggw. größerer Mengen von NaOH den Zusatz von Citronensäure für qualitative Rkk. benutzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 292—96. 5/11. [10/8.] Brisbane, Queensland. Chem. Lab. of the Department of Agriculture and Stock.)

BUSCH.

Erich Müller und Bernardo Diethelm, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels in den hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums mit Eisen*. Nach einer ausführlichen Beschreibung und Kritik aller in der Literatur angegebenen Verff. zur Best. von C und S in Legierungen von Wolfram, Molybdän und Vanadium mit Eisen, teilen die Vff. die Resultate ihrer eigenen Bestst. mit. Das Prinzip ist, daß die Legierung im O-Strom bei sehr hoher Temp. verbrannt und die entstehende SO_2 oder SO_3 durch PbO_2 , die CO_2 in Natronkalkröhren aufgefangen wird. Es handelt sich also speziell bei der Schwefelbestimmung um eine Übertragung der DENNSTEDT'schen Methode auf diese Legierungen. Bei den Verbrennungen lag das Verbrennungsrohr zu einem Teil (mit der Legierung) in einem elektrischen Widerstandssofen von HERAEUS, zum anderen Teil (mit dem PbO_2) in einem mit Asbestpappe überzogenen Trockenschrank. Die Verbrennungstemp. war 1100° . Der Vergleich mit anderen Methoden ergab, daß der Kohlenstoffgehalt in gewöhnlichen Eisensorten durch Aufschließung mit Chromschwefelsäure exakte Resultate liefert, daß es aber ratsam ist, die trockene Verbrennung anzuwenden, sobald im Eisen andere Bestandteile in größeren Mengen auftreten. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2114—24. 11/11. [10/9.] Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.)

BLOCH.

L. Brandt, *Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen zur Eisentitration nach Reinhardt*. Vf. wendet sich gegen einige Ausführungen KINDERS (Stahl u. Eisen **30**. 411; C. 1910. I. 1642), insbesondere gegen die abfällige Beurteilung seines auf dem Wege über das Nitrat hergestellten Fe_2O_3 , wonach bei genauer Beachtung aller Vorschriften ein durchaus gleichmäßiges Präparat erhalten wird; richtig ist allerdings die Behauptung der Kommission, daß es zur Vermeidung einer weiteren Reinigung nötig ist, von einer möglichst phosphorsäurefreien Eisensorte auszugehen, da etwas P_2O_5 von der äth. Lsg. aufgenommen wird. Wegen der weiteren Auseinandersetzung vgl. Original. (Stahl u. Eisen **30**. 1844—46. 1847 bis 1848. 26/10. [Juni, August.] Dortmund.)

RÜHLE.

Kinder, *Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen zur Eisentitration nach Reinhardt*. Erwiderung auf BRANDT'S Kritik (vgl. vorst. Ref.). (Stahl u. Eisen **30**. 1846—47. 1849. 26/10. [August, September.] Düsseldorf.)

RÜHLE.

W. Trautmann, *Bestimmung des Aluminiums und Chroms im Ferrovanadium*. Man schm. die gepulverte Legierung im Nickeltiegel mit gleichen Teilen Na_2CO_3 u. Na_2O_2 , l. die Schmelze in h. W., filtriert die verd. Lsg. in HCl, übersättigt mit NH_3 , gibt etwas H_2O_2 zu u. filtriert die durch Vd verunreinigte Tonerde ab. Vom größten Teile des mitgerissenen Vd läßt sich der Nd. durch Waschen mit einer ammoniakal. Lsg. von Ammoniumnitrat und etwas H_2O_2 befreien; zur Entfernung der letzten Reste l. man den Nd. mit HCl, gibt H_2O_2 und NH_4NO_3 zu und macht ammoniakalisch. Das nun reine *Aluminiumhydroxyd* wird zur Vertreibung der Chloride mit h., ammoniakal., ammoniumnitrat-haltigem W. ausgewaschen, da es in

reinem W. beträchtlich l. ist. Die geringen Mengen mitausgefallener Kieselsäure entfernt man durch Abrauchen mit HF oder Schm. mit Bisulfat. — Das lästige Schäumen bei der *Bisulfatschmelze* kann man verhindern, wenn man das Bisulfat in einer Platinschale bei kleiner Flamme vorher schm. und solange im Schmelzfluß hält, bis die Blasenbildung aufhört und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen; man läßt dann erkalten und hebt die zerschlagenen, marmorähnlichen Stücke verschlossen auf.

Zur *Trennung von Chrom und Vanadin* säuert man das Filtrat von der Superoxydschmelze mit H_2SO_4 an, reduziert mit SO_2 unter Kochen u. fällt das Cr mit NH_3 ; durch Wiederlösen in verd. H_2SO_4 u. Fällen mit NH_3 erhält man das Chromhydroxyd völlig vanadinfrei. — Chrom wirkt bei der Vanadinitration störend, da Chromoxyd in h. schwefelsaurer Lsg. durch $KMnO_4$ in Chromsäure übergeführt wird. (Stahl u. Eisen 30. 1802—3. 19/10. Fürth.) HÖHN.

P. Bruylants, *Elektrolytische Trennung des Nickels und Kobalts*. Eine Prüfung der von ALVAREZ (S. 336) angegebenen Methode hat ergeben, daß sie keine brauchbaren Resultate gibt. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man ein Gemisch von $NiSO_4$ und $CoSO_4$ bis zur Auflösung des zunächst ausfallenden Nd. mit KCN versetzt, alsdann mit Bromwasser oxydiert, ansäuert, NH_3 zusetzt und dann erst elektrolysiert. Eine quantitative Trennung des Ni und Co läßt sich aber auch auf diesem Wege nicht erzielen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 367—72. Okt.) HENLE.

W. C. Blasdale und **W. Cruess**, *Bedingungen, welche die elektrolytische Bestimmung des Kupfers beeinflussen*. Durch Variieren einzelner Verhältnisse unter sonst gleichen Bedingungen haben die Vff. den Einfluß untersucht, den die Form der Elektroden, die Stromstärke, die Konzentration der Lsg., die Menge u. Art der anwesenden S., ferner die Ggw. verschiedener anderer Ionen auf die Menge u. den Charakter des elektrolytischen Nd. ausüben. In allen Fällen wurden Lsgg., die 0,1975 g Cu enthielten, elektrolysiert, u. zwar (außer bei den Verss. über den Einfluß der Stromstärke) stets mit einem Strom von 0,34 Amp. Der Strom wurde 3 Min. nach Herausziehen der Elektroden und Eintauchen derselben in W. unterbrochen. Diese bequeme Methode der Unterbrechung bedingt, wie besondere Verss. feststellten, keinen merklichen Verlust. Vier Kurven im Original zeigen den Einfluß der Elektrodenform, der Stromstärke, wechselnder Konzentrationen, der Ggw. von Eisensalzen. Die erheblich günstigere Wrkg. der Netzelektroden beruht vor allem darauf, das sie die durch die Gasblasen bewirkte Zirkulation der Fl. am wenigsten behindern.

Bei der höchsten Stromstärke (5,5 Amp.) stieg die Temp. auf 60° , u. die vorhandene HNO_3 bewirkte merkl. Lsg. des Cu. — Bei den konzentrierteren Lsgg. bleibt die Fällungsgeschwindigkeit bis zur Fällung von über 90% des Cu praktisch konstant, um dann rasch zu sinken; bei den verdünnteren nimmt sie schon früher erheblich ab. — In Ggw. von H_2SO_4 erhält man bei hohen Stromdichten leicht schwammige Ndd., aus Nitratlsg. entstehen eher krystallinische, spröde Ndd. Rühren oder Anwendung der Netzelektrode beseitigt diese Gefahr. HNO_3 übt eine erheblich stärker lösende Wrkg. auf Cu-Ndd. aus, als H_2SO_4 . Bei 60° ist es schwer, die letzten mg Cu zu fällen, deshalb soll bei der Elektrolyse mit hohen Stromstärken (5 Amp. u. mehr) keine HNO_3 anwesend sein. Bei Temp. unter 30° werden auch die letzten Spuren Cu niedergeschlagen.

Die Ggw. von Ferrisalzen bewirkt eine Verzögerung der Fällung, welche auf der zuerst eintretenden Reduktion: $2F''' + Cu \rightarrow Cu'' + Fe''$ beruht. Sind sowohl Fe Ionen wie NO_3 -Ionen vorhanden, so tritt teilweise eine Wiederauflösung des niedergeschlagenen Kupfers ein, u. zwar in den Fällen, in welchen entweder

die Fe- oder die NO_3 -Konz., besonders aber die letztere, höhere Werte erreicht. Um den Grund der Wiederauflösung festzustellen, versuchten die Vf., gefälltes Cu in Lsgg. verschiedener Stickoxyde, die bei der Elektrolyse aus HNO_3 entstanden sein konnten, zur Lsg. zu bringen. In allen Fällen wurde das Cu mehr oder minder stark angegriffen, in kürzester Zeit aber völlig gel. von einer NO u. NO_2 (aus Stärke u. HNO_3) enthaltenden Lsg. Die näheren Bedingungen für die B. der HNO_2 bei der Elektrolyse sind noch nicht festgestellt. Anscheinend wird sie durch niedrige H-Ionenkonz. begünstigt. Nach Zufügung von Harnstoff kann man die Fällung des wiederaufgelösten Cu bewirken, doch entsteht auch in diesem Falle der Nd. nicht ganz quantitativ, offenbar, weil der Harnstoff nicht imstande ist, bei niedrigen, aber schon schädlichen Konzentrationen der HNO_2 deren Zerstörung zu bewirken. Da man mit der Netzelektrode auch in Abwesenheit von NO_3 -Ionen elektrolysieren kann, benutzt man bei Erzanalysen vorteilhaft nur SO_4 . — Ist As_2O_3 in der Lsg. vorhanden, so wird das As teilweise mit niedergeschlagen, auch in Ggw. von Ferrisalz. Mäßige konz. HNO_3 verhindert die Fällung. Ggw. von Zn- oder Al-Salz bewirkt nur eine kleine Verringerung der Fällungsgeschwindigkeit des Cu, dagegen wird Pb mit dem Cu gefällt. Die Konzentrationen der HNO_3 , durch die die Fällung von Pb verhindert wird, sind zu groß, um sie in Ggw. von Fe anwenden zu können. Ist gefälltes PbSO_4 in Berührung mit der Lsg., so werden gleichfalls erhebliche Mengen Pb niedergeschlagen.

Aus den mitgeteilten Verss. ergibt sich, daß bei der *Analyse von Erzen* die WINKLERSche Elektrode bei einer Stromstärke von 0,75 Amp. mit Vorteil benutzt werden kann. Man trennt das Pb als Sulfat u. fällt das Cu aus der schwefelsauren Lsg. Ist As vorhanden, so löst man entweder den Nd. noch einmal in HNO_3 und fällt das Cu zum zweiten Male oder man setzt (bei geringen Mengen As) 1—2 ccm HNO_3 und 5 g Harnstoff zu und wägt den direkt erhaltenen Nd. Eine Reihe von Analysen nach diesem Verf. gab gute Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1264—77. Okt. Univ. of California. Chem. Lab.) PINNER.

Philip E. Browning und Howard E. Palmer, *Die gravimetrische Bestimmung von Vanadium als Silbervanadat*. Die besten Resultate erhält man, wenn man die vanadiumhaltige Lsg. ammoniakalisch macht, das NH_3 durch Fortkochen entfernt, mit AgNO_3 bei Siedetemp. fällt, den Nd. schwach, unterhalb des F. von Silbervanadat glüht u. als AgVO_3 wägt. — Die ammoniakal. Lsg., die zuerst gelb ist, wird während des Kochens farblos, bis schließlich, wenn das NH_3 fast vollständig vertrieben ist, wieder Gelbfärbung eintritt; das Kochen soll unterbrochen werden, sobald die Lsg. sich schwach gelb zu färben beginnt, weil bei längerem Kochen die Lsg. zu sauer wird, u. der durch AgNO_3 gebildete Nd. nicht dem Metavanadat entspricht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 220—22. Sept.; Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 263—65. 12/10. [11/7.] New Haven, U.S.A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

Georges Deniges, *Nachweis von Äthylalkohol in Gegenwart von Methylalkohol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 529. 832; C. 1910. I. 1552. 1992.) Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Methylalkohol bei der Behandlung mit Bromwasser in der Hitze nur Spuren von Formaldehyd bildet, während Äthylalkohol unter den gleichen Bedingungen reichliche Mengen von Acetaldehyd liefert. Man bringt in ein ca. 20 cm langes, 25 mm weites Reagenrohr genau 0,2 ccm des fraglichen Methylalkohols, gibt 5 ccm Bromwasser (0,3 ccm Brom auf 50 ccm W.) hinzu, erhitzt die Fl. im sd. Wasserbade, bis Entfärbung eingetreten ist, höchstens jedoch 5—6 Minuten lang, kühlt in k. W. ab und entfärbt die Fl. nötigenfalls durch tropfenweisen Zusatz (kein Überschuß!) von Na-Disulfatlsg. Hierauf

setzt man 5 ccm Fuchsinindisulfidlg. zu und beobachtet die Fl. mindestens 5, aber höchstens 8 Minuten lang. Bei Ggw. von Äthylalkohol tritt während dieser Zeit eine rote bis violettrote Färbung ein, deren Intensität proportional der vorhandenen Menge dieses A. ist. Die äußerst schwache Färbung, welche reiner Methylalkohol unter den gleichen Bedingungen erzeugt, tritt nicht vor Ablauf von ca. 10 Minuten ein. Als Fuchsinindisulfidreagens verwendet man am besten die LEYSSCHE Lsg. Es empfiehlt sich, gleichzeitig einen blinden Vers. mit 0,2 ccm reinem Methylalkohol anzustellen. Nachweisbar sind auf diese Weise bis zu 1% Äthylalkohol.

Da die Ggw. von Methylalkohol die Rk. in der Weise begünstigt, daß der entstandene Acetaldehyd durch den Methylalkohol als Methylacetal gebunden und so vor allzu starker Verflüchtigung geschützt wird, empfiehlt Vf., wenn es sich um reinen oder nur geringe Mengen von Methylalkohol enthaltenden Äthylalkohol handelt, diesen zuvor durch die gleiche Menge (0,2 ccm) reinen Methylalkohol zu verdünnen. — In den Fällen, wo der Äthylalkoholgehalt des Holzgeistes höchstens 3% beträgt, verwendet man 5 ccm des betreffenden Alkohols, 0,2 ccm reinen Methylalkohol und 0,03 ccm Brom und verfährt weiter wie oben. Auf diese Weise sind in der Probe noch 2 mg Äthylalkohol zu erkennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 951—52. 5/11.) DÜSTEREEHN.

Hans Wolff, *Über die Bestimmung von Äther und Benzol in Alkohol*. Zur Best. von Ä. in A. werden 100 ccm des Branntweins auf D. 0,96 verd. und unter Kühlung 20 ccm in einen 100 ccm-Meßzylinder destilliert und mit 80 ccm konz. NaCl-Lsg. geschüttelt. Nach dem Absitzen liest man den Gehalt an Ä. ab. Die Fehlergrenze ist unter 0,5% bei einem Gehalt bis 13% Ä. Bei mehr als 13% Ä. nimmt man entsprechend weniger von dem zu untersuchenden Branntwein. Die Best. von Bzl. in Ä. geschieht nach HOLDE-WINTERSTEIN (Chem.-Ztg. 32. 313; C. 1908. I. 1492), wobei Vf. das Ausschütteln mit konz. NaCl-Lsg. statt W. empfiehlt. Dadurch werden nur 0,1 ccm (statt 0,3 ccm nach HOLDE-WINTERSTEIN) zu wenig gefunden. (Chem.-Ztg. 34. 1193. 10/11. Berlin. Lab. HERZFELD.) ALEFELD.

Giuseppe Cattini, *Qualitative, maß- und gewichtsanalytische Methoden des Nachweises der Salicylsäure in Weinen und ihr Nachweis in Vergiftungsfällen*. Vf. unterzieht zunächst die bekannten Methoden einer kritischen Besprechung, sodann teilt er die Resultate seiner eigenen Unterss. mit, deren hauptsächlichste folgende sind: Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode: Das Na-Salz der Salicylsäure wird mit HCl behandelt, bei 100° getrocknet, der Rückstand schwach gegläht und das entstandene NaCl gewogen oder das Cl darin als AgCl bestimmt. — Maßanalytische Methode: Die freie Salicylsäure wird mit $\frac{1}{100}$ -n. NaOH titriert, geringe Mengen FeCl₃ oder Lackmus als Indicator. — Um in Wein die Salicylsäure zu bestimmen, wird derselbe alkalisch gemacht, auf $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingedampft und dann nach dem Ansäuern mit der 4—5-fachen Menge Toluol (oder auch Ligroin, Kp. 120 bis 130°) die Salicylsäure ausgeschüttelt.

Harn dampft man nach dem Alkalischemachen auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens ein, säuert an u. schüttelt mit Toluol aus. Schüttelt man nun das Toluol mit verd. FeCl₃-Lsg., so färbt sich diese im positiven Falle violett. — Leichteile werden mit Weinsäure angesäuert und 2-mal mit A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. macht man alkal., verdampft den A., säuert den Rückstand mit HCl an u. schüttelt 2—3-mal mit Toluol aus. In dieser Toluollösung weist man dann durch Ausschütteln mit verd. FeCl₃-Lsg. die Salicylsäure nach. (Boll. Chim. Farm. 49. 641—49. Sept. 1910. [Juli 1908.] Bologna. Lab. f. pharmaz. Chem. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen der Kohlenhydrate. Rohrzucker I*. Vf. hat eine größere Zahl von Farbrkk. des Rohrzuckers, besonders in

festem Zustande, untersucht. Der Rohrzucker erwies sich dabei durchgehend als reduzierender Körper, doch besitzt seine Fähigkeit, zu reduzieren, bei den verschiedenen, in Anwendung kommenden Verbb. einen sehr verschiedenen Stärkegrad. — Untersucht wurde sein Verhalten gegen H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , kryst. schwefelsaures Cu, Kupferchlorür, Quecksilberoxydulnitrat, basisches Wismutnitrat, Arsensäure, Chromsäure, molybdänsaures Ammonium, Vanadinsäure, Ferro- und Ferricyanalkalium, Wolftramsäure, schwefelsaure Titansäurelsg., weiter gegen Schwefelcyanwasserstoffsäure, Pikrinsäure, Jodalkalien, Anilinosulfosäure, α -Nitroso- β -naphthol, α -Naphthylamin, α - u. β -Naphthol, Diphenylamin, Harnsäure, Rosanilin, Phenanthrenchinon, Tannin, Bariumperoxyd, H_2O_2 , Vanillin und Resorein. — Vf. empfiehlt, sich der Arsensäure-, Tannin- und Resoreinrkk. zusammen als Identitätsrkk. für die Erkennung der Saccharose zu bedienen, zumal alle drei einen Farbcharakter aufweisen, welcher zwischen Rosa u. Himbeertrot schwankt. — Die Rk. mit α -Naphthol in Ggw. von HCl (Hellblaufärbung) ist auch zur Unterscheidung desselben von β -Naphthol, das auf Rohrzucker nicht einwirkt, geeignet. — Die Rosafärbung mit reinsten Gerbsäure (Tannin) in Ggw. von HCl empfiehlt Vf. auch für den Nachweis von Tannin. (Pharm. Zentralhalle 51. 979—86. 27. 10.) BUSCH.

E. v. Raumer, Zur Fieheschen Reaktion. Vf. nimmt Bezug auf die Arbeit REINHARDTS (S. 916) und einige darin enthaltene Angriffe auf seine frühere Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genussmittel 17. 115; C. 1909. I. 1044). Das darin abgegebene absprechende Urteil über diese Rk. ist darauf begründet, daß die Ausführung der Rk. damals nach der von FIEBE ursprünglich angegebenen Vorschrift geschah, die zu Irrtümern führen mußte. Die abgeänderte FIEBESche Rk., mit Vorsicht ausgeführt und gedeutet, betrachtet Vf. als einen wertvollen, aber nicht allein ausschlaggebenden Beitrag zur Erkennung von Honigfälschungen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genussmittel 20. 583—86. 141. [11. 10.] Erlangen.) RÜHLE.

E. Comanducci, Mitteilung über den Nachweis von Saccharin in gesüßten Getränken und Nahrungsmitteln. Um in Erbsenconserven Saccharin nachzuweisen, kochte der Vf. dieselben mit W_2 , filtrierte und versetzte die Fl. k. mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äthyläther und Petroläther. Nach einmaligem Waschen mit W_2 wurde die Lsg. destilliert, mit Resorein und konz. H_2SO_4 erwärmt und mit Alkali und W_2 behandelt, worauf die charakteristische grüne Fluoreszenz auftrat. Als zur Kontrolle Lsgg. von Glucose u. Saccharose in der gleichen Weise behandelt wurden, zeigte sich auffallenderweise dieselbe Fluoreszenz. Um daher Saccharin mit Sicherheit nachzuweisen, ist es nötig, das Gemisch der Lsg. mit Äthyl- u. Petroläther drei bis viermal mit W_2 anzuzuwachen. Hierbei werden Glucose und Saccharose dem organischen Lösungsmittel entzogen, während event. vorhandenes Saccharin in Lsg. bleibt. (Boil. Chim. Farm. 49. 791. Oktober. [Sept.] Neapel. Chem.-pharmaz. Inst. der Univ.) BUGGE.

Em. Desmoulière, Untersuchung über die Bestimmung der Citronensäure in der Milch. Die DESIGÈSsche Rk. zum Nachweis der Citronensäure mittels Mercurisulfat u. $KMnO_4$ ist für eine quantitative Best. dieser S. nicht brauchbar. Andererseits hat Vf. festgestellt, daß A. dem mit H_2SO_4 angesäuerten Trockenrückstand der Milch neben Citronensäure u. Essigsäure auch Phosphorsäure entzieht, u. daß die Citronensäure bereits bei mäßig erhöhter Temp. durch die Phosphorsäure merklich angegriffen wird. Vf. verfährt daher zur Best. der Citronensäure in Milch wie folgt: 200 cem Milch kocht man kurze Zeit mit 100 cem 2%ig. Essigsäure am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten, dampft 150 cem Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Pastenconsistenz u. nach Zusatz von 2—3 g gereinigter Kieselgur zur

Trockne, setzt nach dem Erkalten 3 ccm verd. H_2SO_4 (0,20 g pro ccm) zu, läßt 2 bis 3 Stdn. unter zeitweiligem Umrühren stehen, rührt 3 g Kieselgur in die M. ein u. zieht dieselbe mit k., mit W. gesättigtem Ä. aus, bis 1000 ccm äth. Auszug erhalten sind. Bei Frauen-, Ziegen-, Eselinnen- und Schafmilch kann die H_2SO_4 -Menge auf 2,5 u. selbst auf 2 ccm herabgesetzt werden. Man dampft jetzt den Ä. bei niedriger Temp. rasch ab, nimmt den Rückstand in W. auf, verd. die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen, bestimmt in einem Teil der Fl. die Gesamtsäure, sodann, wenn diese überhaupt vorhanden ist, die Phosphorsäure u. in einem anderen Teil die flüchtigen SS. (Essigsäure); die Differenz ergibt die Menge an vorhandener Citronensäure. Gefunden wurden: In Kuhmilch im Mittel 2,210, bezw. 2,040, in Ziegenmilch im Mittel 1,386, in Eselinnenmilch im Mittel 0,954, in Frauenmilch 0,785, in Schafmilch 1,075, in Stutenmilch 2,198 g krystallisierter Citronensäure pro l. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 588—94. Okt.) DÜSTERBEHN.

A. Florence, Erkennung der mißlichen Blutflecken. Vf. bezeichnet solche Blutflecken als mißlich, zu deren Erkennung aus verschiedenen Gründen die bekannten mustergültigen Verff. nicht anwendbar sind. Besprochen wird insbesondere der Nachweis derartiger Blutflecken in Gips und Stoffen. — Zum Nachweis von Blutflecken in Gips bringt man auf den event. zuvor etwas angefeuchteten Flecken das Guajac-Pyridinreagens (eine alkoh. Guajacharzlg., gemischt mit dem gleichen Vol. von altem, aktiven Terpentinöl und Pyridin), worauf sofort eine prächtige blaue Färbung auftritt. Man kann auch von dem Flecken etwas Staub abkratzen, diesen auf ein Stückchen angefeuchtetes Filtrierpapier bringen und jetzt das Reagens zusetzen, worauf sich jedes Körnchen auf dem Papier sofort blau abzeichnet. Ist auf diese Weise die Ggw. von Blut sehr wahrscheinlich gemacht, so führt man den absolut sicheren Beweis in folgender Weise. Man kratzt etwas von dem Flecken ab, bringt den Staub in ein Reagensröhrchen, übergießt ihn mit etwas reiner konz. H_2SO_4 , schüttelt und prüft die Fl. im Mikrospektroskop — empfohlen wird ein von der Firma NACHET konstruierter, billiger App. Allmählich erscheint das Hämochromogenspektrum. Oder man bringt etwas von dem Staub zusammen mit 2—3 Tropfen Pyridin zwischen zwei Deckgläser und beobachtet das Präparat unter dem Mikrospektroskop; zunächst ist nichts zu sehen, sobald man aber zwischen die Gläser eine Spur von Schwefelammon einfließen läßt, erscheint das Spektrum des reduzierten Hämamins.

Beim Nachweis von Blutflecken in Stoffen hat man zu unterscheiden zwischen solchen Flecken, die auf der Unterlage erhaben aufliegen, u. solchen, welche in die Unterlage eingedrungen sind. Im ersteren Falle bringt man abgeschabten Staub mit etwas VIRCHOWScher Fl. (30%ig. Kalilauge) zwischen zwei Deckgläser und diese unter das Mikrospektroskop, worauf allmählich die Linien des Hämochromogens auftreten. Am besten vergleicht man dieses Spektrum mit demjenigen eines Blutpräparates. In den Fällen, wo man den Blutflecken nicht abschaben kann, benutzt man TAYLORSche Abdrücke. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 565—79. Okt. Lyon.) DÜSTERBEHN.

Paul Roethlisberger, Notiz über eine klinische Methode der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Blutserum. Die Methode beruht auf der Reduktion von Silbercarbonat durch Harnsäure. Ein Streifen Silberpapier wird mit Natriumcarbonat imprägniert u. mit Blutserum betupft. Je nach dem Gehalte an Harnsäure im Serum entsteht ein in der Farbe u. der Intensität sich verändernder Fleck (gelb, braunrot u. dunkelbraun). Man vergleicht die durch das zu untersuchende Serum entstandenen Flecke mit solchen, die auf Silbercarbonatpapier durch Lsgg. von be-

kanntem Harnsäuregehalt erzeugt worden sind. Die Rk. wird unter Lichtabschluß ausgeführt. Es sollen nach diesem Verf. noch 0,01—0,02 mg Harnsäure nachzuweisen sein. (Münch. med. Wchschr. 57. 344—47. 15/2. Genf.) PROSKAUER.

J. Marcusson, *Zur Kenntnis der Wollfettoleine*. Das Verf. des Vfs. zum Nachweise von *Mineralöl und Harzöl in solchen Oleinen* (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 22. 96; C. 1904. II. 962) wird vereinfacht, da das zeitraubende Auskochen der unverseifbaren Anteile mit Essigsäureanhydrid sich als unnötig erwiesen hat. Englische unverfälschte Wollfettoleine verhielten sich im wesentlichen wie die früher geprüften deutschen und englischen; die Menge des Unverseifbaren betrug 48 und 54%, dessen Jodzahl 65,4 und 51,3, das Drehungsvermögen $\alpha_D = +24,8$ und $+24,1^{\circ}$. Vielfach läßt sich die Reinheit eines Wollfettoleins mittels einer einfachen Löslichkeitsprobe (*Alkoholprobe*) beurteilen; mit Ausnahme zweier Proben, die stark paraffinhaltig waren, lösten sich zahlreiche Wollfettoleine bei 20° im gleichen Raunteile A. von 96 Raum-%; bei Ggw. von Mineralöl trat Trübung ein. Hiernach ließen sich bis herab zu 20% schweres Mineralöl in Wollfettoleinen sicher nachweisen. Vervollständigt kann diese Probe durch Best. des optischen Drehungsvermögens des Wollfettoleins an sich werden, das bei reinen deutschen, französischen und englischen Proben zu $\alpha_D = +10$ bis $+19^{\circ}$ bestimmt wurde. Wegen einer Verschärfung der Alkoholprobe siehe nachfolg. Ref. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 469—71. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

G. Winterfeld und W. Mecklenburg, *Über den Nachweis von Mineralöl in ausländischen Wollfettoleinen*. Eine Verschärfung der Alkoholprobe wurde erreicht durch Verwendung der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge 96%ig. A. (10 ccm Wollfettolein wurden mit 15 ccm A. bei 20° im Schüttelzylinder von 25 ccm überschichtet und dann kräftig geschüttelt). Es gelang hiernach, meist 10%, in einigen Fällen 5% Mineralöl nachzuweisen. Noch bessere Ergebnisse wurden erzielt durch Verwendung eines Gemisches von 90 Raunteilen Methylalkohol und 10 Raunteilen Äthylalkohol, das mit reinen Wollfettoleinen keine Trübung gibt; hiermit konnten 10% Mineralöl stets, 5% in den meisten Fällen durch Trübung und Absetzen einer Ölschicht erkannt werden. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 471—74. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

G. Winterfeld, *Über den Nachweis von Harzöl in französischen Wollfettoleinen*. Er ist durch Verb. der *Methyl-Äthylalkoholprobe* (s. vorstehendes Ref.) mit der direkten Best. des Brechungsvermögens des Wollfettoleins zu erbringen. Beimengungen von 20% raffiniertem Harzöl konnten sicher, von 10% meist, von 5% einigemal an der beim Schütteln mit dem gleichen Raunteil des Alkoholgemisches bei 20° auftretenden Trübung und dem Absetzen einer Ölschicht nach einstündigem Stehen bei 20° erkannt werden. Von rohem (harzhaltigem) Harzöl konnten hiernach meist auch Zusätze von 20% nicht erkannt werden, wohl aber ließ sich solches, manchmal sogar bis zu 5%, durch Erhöhung des Brechungsvermögens, das für reines französisches Wollfettolein unter 1,480 beträgt, feststellen. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 474—76. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

E. De' Conno, *Absorption der Metallspektren durch den normalen und den künstlich gefärbten Wein*. Vf. stellte Unterss. darüber an, ob sich mittels der Absorptionsspektren künstliche Farbstoffe im Wein nachweisen lassen. Er arbeitete nach der Methode von HARTLEY, mit der Abänderung, daß die Elektroden, zwischen

denen der als Lichtquelle dienende Flammenbogen übergeht, aus welchem Fe hergestellt wurden. Bei diesen Unterss. ergab sich folgendes: Sämtliche untersuchten Farbstoffe sind durchsichtiger, wie der natürliche Weinfarbstoff (*Önocyanin*). Eine Ausnahme hiervon macht das *Vinolin*, das aus einer Mischung verschiedener Farbstoffe besteht. Die Absorption der Strahlen mit großer Wellenlänge geht zurück bei der Ggw. von Fuchsin, Roccellin, Ponceau, Cochenillescharlach, Erythrosin, Purpurin, und keine oder fast keine Absorption findet statt, wenn die Färbung ausschließlich von diesen Farbstoffen herrührt. Bei *Vinolin* ist die Absorption um so stärker, je mehr davon vorhanden ist, sie verschwindet ganz, wenn die Fl. nur mit $\frac{1}{10}$ *Vinolin* u. $\frac{9}{10}$ *Önocyanin* gefärbt ist. Bei den Strahlen mit kleiner Wellenlänge geht die Absorption bei allen Farbstoffen im Verhältnis der gel. Menge zurück, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Aus diesen Veränderungen des Absorptionsstreifens läßt sich nun die Ggw. eines der genannten Farbstoffe erkennen. Auch kann auf diese Weise festgestellt werden, ob die Färbung ganz oder teilweise von einem dieser Farbstoffe herrührt. (Sep. v. Vf. 64 Seiten. Mai. Neapel. Inst. f. pharmaz. Chem.) HEIDUSCHKA.

Otto Frey, *Expressanalysen für Drogen und galenische Präparate mit besonderer Berücksichtigung von Methyrot als Indicator*. Vf. empfiehlt, die Wertbest. der Drogen und galenischen Präparate auf maÑanalytischem Wege auszuführen und dabei als Indicator Methyrot (RUPP u. LOOSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3905; C. 1909. I. 43) zu benutzen. Die Ggw. von Chlf., selbst in Spuren, stört indessen die Titration, so daß in solchen Fällen der Alkaloidrückstand noch 1—2-mal mit Ä. oder A. abgedampft werden muß. Die Brauchbarkeit dieser Arbeitsweise wird an einer Reihe von Drogen, Extrakten und Tinkturen experimentell nachgewiesen, wobei bekannte Methoden benutzt werden. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 48. 393—95. 1/10. 403—4. 8/10. 425—27. 22/10. 437—38. 29/10. Wien. Chem. Lab. d. vereinigten Drogengroßhandlungen G. & R. FRITZ-PEZOLDT & SÜSZ A.-G.) DÜSTERBEHN.

R. Bernier, *Über die Charakterisierung der Glucuronsäure im Harn*. (Vgl. GRIMBERT & TURPAUD, S. 1719). Vf. weist darauf hin, daß Indoxyl auf die TOLLENSsche Rk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 39; C. 1910. I. 670) zum Nachweis der Glucuronsäure im Harn störend wirkt. Er schlägt vor, das Indoxyl vorher durch Mercuriacetat zu entfernen und die TOLLENSsche Rk. wie folgt auszuführen. 50 ccm Harn versetzt man mit 25 ccm einer k. gesättigten Mercuriacetatlg., filtriert den Nd. ab, gibt zu 5 ccm des Filtrats 0,5 ccm einer 1%ig. alkoh. Naphthoresorcinlg. und 5 ccm HCl, erhitzt $\frac{1}{4}$ Stde. im Wasserbade, kühlt im fließenden W. ab und schüttelt die Fl. mit dem gleichen Volumen Ä. kräftig durch. Bei Ggw. von Glucuronsäure zeigt der Ä. eine violettblaue Färbung und in der Nähe der Linie D ein dunkles Band. — Zur Charakterisierung der Glucuronsäure in Form von Glucosazon kann man wie folgt verfahren. Man reinigt 100 ccm Harn mit 100 ccm des COURTONNESchen Reagenses, filtriert, erhitzt das Filtrat mit 5% HCl 10 Min. im Sandbade zum Sieden oder mit 1% H_2SO_4 5. Min. im Autoklaven auf 120°, neutralisiert mit Blei-, bezw. Bariumcarbonat und filtriert. 40 ccm des Filtrats versetzt man mit 2 ccm einer 25%ig. Na-Acetatlg., 2 ccm Eg. und 2 ccm Phenylhydrazin, erhitzt $\frac{3}{4}$ Stde. im sd. Wasserbade, läßt in diesem erkalten, filtriert den Nd. ab, trocknet ihn im Vakuum, behandelt ihn mit Bzl., erhitzt ihn $\frac{1}{4}$ Stde. mit etwas W. im sd. Wasserbade und filtriert. Der ungel. Anteil des Nd. besteht aus Glucosazon, während das Glucosazon beim Erkalten des Filtrats auskristallisiert. Man kann den Harn auch direkt mit 1% H_2SO_4 5 Min. im Autoklaven auf 120° erhitzen, worauf man mit NaOH schwach alkal. macht, pro 50 ccm Fl. 25 ccm PATEIN-DUFAUSches Reagens zusetzt, auf 100 ccm auffüllt, filtriert, das Hg durch

Zinkstaub entfernt und das Filtrat wie oben weiter behandelt. Man kann schließlich auch 50 ccm Harn direkt mit 25 ccm k. gesättigter Mercuriacetatlg. versetzen, filtrieren, das Hg durch Zinkstaub entfernen u. weiter wie oben verfahren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 401—6. 1/11. Lab. von GRIMBERT.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, I. Über den Nachweis der Lävulose im Harn. — II. Über den Nachweis der Pentosen im Harn. (Münch. med. Wchsehr. 57. 353—555. 15/2. Wien. Chem.-mkr. Lab. — C. 1910. I. 482. 483.) PROSKAUER.

Percy H. Walker, Einige technische Methoden zur Untersuchung von verschiedenen Bedarfsartikeln wie Farben, Färbematerial, Tinte, Schmieröl, Seifen etc. Zusammenstellung und ausführliche Beschreibung der in der Technik für genannte Zwecke gebräuchlichen Methoden. (Chem. News 102. 42—44. 22/7. 57—58. 29/7. 66—68. 5/8. 81—82. 12/8. 93—96. 19/8. 105—7. 26/8. 130—31. 9/9. 158—59. 23/9. 172—74. 30/9. 181—82. 7/10. 195—97. 14/10. 205—6. 21/10. 219—20. 28/10. 229—31. 4/11.) HENLE.

H. C. Fuller, Trennung und Bestimmung von Cocain und Strychnin und Atropin und Strychnin. Während die Cocaalkaloide durch SS. und durch alkoh. KOH auf dem Wasserbade leicht hydrolysiert werden (vgl. GARSD, Pharmaceutical Journ. [4] 17. 784; C. 1904. I. 761), werden die Alkaloide der Nux vomica unter diesen Bedingungen nicht verändert. Hierauf gründet Vf. seine Methode zur Trennung dieser Alkaloide. Da auch die Tropheine leicht hydrolysiert werden, kann dieselbe Methode zur Trennung des Atropins von Strychnin und Brucin angewendet werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 378—79. Sept. [25/7.]) BUSCH.

H. R. Procter, Ergänzung zum Bericht des Obmannes der internationalen Kommission für Gerbstoffanalyse (vgl. Vf., S. 1250). Es wurden noch Verss. über die geeignetsten Abdampfschalen angestellt, und zwar wurden solche aus Ag. Ni, Pt, SiO₂, Al, Jenaer Glas und Porzellan von verschiedener Form und Herstellungsart geprüft. Es stellte sich hierbei heraus, daß zur Verwendung auf dem Wasserbade alle Arten brauchbar waren; zum Eindampfen auf einer h. Platte nach REED erwiesen sich metallische, insbesondere silberne Schalen als nötig. Hinsichtlich der Form sind Schalen von 9 cm Durchmesser sehr geeignet; sie sollten nicht mehr als 2 cm hoch sein, und zwar gleich hoch am Rande wie in der Mitte, und der Boden soll allmählich in den Rand übergehen. Ein Bedecken der Schalen während des Wägens ist unnötig. Eine Abänderung der Vorschriften erscheint hiernach unnötig. (Collegium 1910. 455—59. 12/11.) RÜHLE.

H. Engelhardt und M. R. Schmidt, Scammonium und Scammoniumharz. Es werden ausführliche Angaben über die Unters. von Scammonium u. Scammoniumharz (Best. der SZ., VZ., EZ. etc.) gemacht und die Untersuchungsergebnisse von 8 Proben, sowie deren Löslichkeit in Ä., Chlf. und A. mitgeteilt. (Amer. Journ. Pharm. 82. 428—37. September. [Mai.] Baltimore, Md. Lab. v. SHARP u. DOHME.) HEIDUSCHKA.

Wilhelm Vaubel, Über primäre und sekundäre Bromzahlen der Öle. Die früher (S. 1336) angegebene Art der Best. der Bromzahl muß bei einigen Ölen (Olivenöl) dahin abgeändert werden, daß stets mit einem Überschuß von Br gearbeitet wird, der am Schlusse zurückzutitrieren ist. Bei den trocknenden und halbtrocknenden Ölen ist dagegen deutlich eine Grenze festzustellen, bei der die direkte Aufnahme von Br (ohne Überschuß an solchem) sich verlangsamt: man kann also hier unterscheiden zwischen den primären Bromzahlen, die durch



Berechnung aus den direkt aufgenommenen Br-Mengen ermittelt werden, und den sekundären, die unter Anwendung eines Überschusses an Br bestimmt werden. Die Ermittlung der ersteren kann in der gleichen Probe geschehen wie die der letzteren (vgl. nachfolg. Ref.); man gibt zunächst immer so kleine Mengen KBrO_3 hinzu, als bei ganz kurzem Schütteln verbraucht werden, so lange also immer wieder eine rein farblose Lsg. entsteht; es kann auch ein Körnchen KJ u. so lange KBrO_3 zugefügt werden, als die violette Farbe des Jods wieder auftritt. Vf. empfiehlt die primären Bromzahlen als brauchbares Charakteristikum für die trocknenden und halbtrocknenden Öle, das einen raschen Einblick in deren Zus. gibt (vgl. Original). (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2077—78. 4/11. [6/8.] Darmstadt.)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Der Ersatz der Jodzahlen der Fette durch die Bromzahlen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Nach Berücksichtigung der einschlägigen Literatur (vgl. HEHNER und MITCHELL, The Analyst **23**. 13; und TELLE, Journ. Pharm. et Chim. [6] **21**. 111; C. **1905**. I. 1115) gibt Vf. sein Verfahren der *Bestimmung der Bromzahlen* mittels KBr und KBrO_3 an. Als Bromierungsflüssigkeit dient entweder eine Lsg. von KBrO_3 in W. (20 g in 1 l) — KBr ist dann bei jedem Vers. in genügender Menge zuzufügen — oder eine solche von Br in w. KOH (die Lsg. ist nach dem Lösen des Br zur Überführung geringer Mengen KOB in KBrO_3 längere Zeit zu erwärmen), die KBr bereits in der benötigten Menge enthält. Es werden etwa 5 g des Öles oder Fettes in 50—100 ccm Chlf. , CCl_4 oder Bzn. gel., wenn nötig KBr zugefügt, mit W. auf 300—500 ccm verd. und danach 10 ccm konz. HCl , ein Körnchen KJ und ein Überschuß an KBrO_3 zugesetzt. Nachdem etwa 1 Min. geschüttelt worden ist, wird mit Na_2SO_3 zurücktitriert. Thiosulfatlsg. hat sich hierzu nicht bewährt. Die Ergebnisse sind meist sehr scharf und die ermittelten Bromzahlen stehen in dem erwarteten Verhältnisse zu den Jodzahlen. Bei den trocknenden Ölen ist ein besonders gutes Durchschütteln u. etwas mehr Lösungsmittel u. KBrO_3 nötig. An einigen Beispielen werden die verwendeten Gewichts- und Volumverhältnisse gezeigt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2078—80. 4/11. [6/8.] Darmstadt.)

RÜHLE.

G. Popp, *Bomben-, Erdspuren- und Instrumentenuntersuchung.* (Vortrag auf der 15. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., zu Erfurt am 26/9. 1910.) Über den Vortrag ist bereits berichtet worden (vgl. Vf., S. 1508); mehrere Abbildungen dienen hier zur Erläuterung des Vorgetragenen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 409—17. 15/11. Frankfurt a/M.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

Theodor Rosenthal, *Ein neuer Destillationsapparat für Teere und Mineralöle.* Der von **Wernecke** konstruierte u. von der Deutschen Industrie-Maschinen-Gesellschaft hergestellte App. (Abbildung im Original) vermeidet vor allem die Überhitzung u. dadurch Zers. der Dämpfe an den h. Gefäßwänden, gewährt aber noch eine Reihe weiterer Vorteile. Er besteht aus einem kegelförmigen, oben durch einen Helm mit Rüssel, unten durch ein cylindrisches Bodenstück abgeschlossenem Eisengefäß; an der inneren Wand sind von oben nach unten im Durchmesser immer kleiner werdende, ringförmige Rinnen oder Tassen stufenförmig übereinander angebracht. Das zu destillierende Öl läuft durch einen Stutzen in die oberste Tasse u. fließt in die anderen der Reihe nach über, wobei es sich allmählich erhitzt u. abdestilliert; die in den oberen Tassen entwickelten Dämpfe entweichen

durch den Helmrüssel, die Dämpfe der schwer sd. Bestandteile werden durch Abzugsrohre geleitet, die sich in verschiedener Höhe anordnen lassen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1969—70. 21/10. [23/7.] Charlottenburg.)
HÖHN.

G. Stolzenwald, *Über Konzentration von Schwefelsäure auf 97—98% Monohydrat*. Der Vf. gibt einen Überblick über die Konzentrationsverf. mit Vollapp. und nach dem kombinierten Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1975—78. 21/10. [18/7.] Breslau.)
BLOCH.

Wilhelm Manchot, *Über die vermeintliche Nitrosisulfosäure von Raschig (Sabatiers Nitrosodisulfosäure) und die Theorie des Bleikammerprozesses*. Der Vf. erhebt auf Grund seiner Arbeiten über die Verbb. von Eisen und Kupfersalzen mit Stickoxyd (vgl. z. B. S. 1282) Bedenken und Einwände gegen RASCHIGs Heranziehung der vermeintlichen Nitrosisulfosäure zur theoretischen Erklärung des Bleikammerprozesses (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 1281; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4582; C. **1905**. II. 933; **1908**. I. 205). Die Nitrosisulfosäure ist nach RASCHIG in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung. Die blaue Lsg. aus H_2SO_4 , $NaNO_2$ u. Hg entfärbt sich unter Entweichen von NO. Umgekehrt konnte der Vf. aber niemals eine Färbung der H_2SO_4 durch NO beobachten. Im Gegensatz zu der von RASCHIG angegebenen hohen Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure fand der Vf., daß 100 ccm ca. 97,6%ig. S. bei 0° u. 757 mm nur 4,6 ccm NO lösten. Eine dem Wert von RASCHIG nahekommende Löslichkeit ergab sich jedoch bei Anwendung roher, eisenhaltiger H_2SO_4 . Dann trat auch Rötung der Schwefelsäure ein. Die von RASCHIG bei diesen Verss. benutzte Schwefelsäure enthielt danach zweifellos Spuren von Eisen. Da eine Lsg. von Ferrisulfat-Stickoxyd in H_2SO_4 2 Mol. NO auf 1 Atom Fe chemisch gebunden enthält (vgl. LIEBIGS Ann. **372**. 179; C. **1910**. I. 1686), so können schon Spuren von Fe die Löslichkeit von NO beträchtlich erhöhen. Dementsprechend ist die oft aus dem GAY-LUSSACschen Turm rot abfließende S. („purple acid“; nach RASCHIG von Nitrosisulfosäure herrührend) nichts weiter als eine Lsg. der Ferrosulfat- oder Ferrisulfatverb. des Stickoxyds. — Nach RASCHIG soll die Braunfärbung, welche NO in einer wss. Lsg. von Eisenvitriol hervorruft, auf der B. des nitrosisulfosauren Eisenoxyduls beruhen, welches beständiger als die freie S. sein soll. Die Fähigkeit, solche NO-Verbb. zu bilden, ist jedoch nicht auf das Sulfat des Eisenoxyduls beschränkt, sondern findet sich z. B. auch bei $FeCl_2$ u. $Fe(OH)_2$. Diese Verbb. sind wahrscheinlich Analoge der basischen Ferrisalze, wie NO- $FeCl_2$. Analog ist es unzulässig, die Löslichkeit des NO in Cu-haltiger Schwefelsäure durch die B. von nitrosisulfosaurem Kupfer zu erklären, da auch andere Kupfersalze, z. B. $CuCl_2$, NO binden, und zwar $CuCl_2$ wie $CuSO_4$ je 1 Mol. NO. Ohne $CuSO_4$ oder $FeSO_4$ konnte der Vf. beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Stickoxyd niemals auch nur eine Spur der blauen S. erhalten, selbst bei der Temp. der fl. Luft nicht.

Damit wird der Beweisführung von RASCHIG hinsichtlich der Nitrosisulfosäure der Boden entzogen. Die Existenz einer Nitrosisulfosäure ist in keiner Weise begründet.

Auch gegen die Theorie von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 255; C. **96**. II. 571), welcher der blauen S. die Konstitution einer Nitrosodisulfosäure, $ON(SO_3H)_2$, zuerteilt, sind mehrere dieser Einwände zu erheben.

Die Verbb. des NO mit Cu- u. Fe-Salzen haben mit der blauen S. nichts zu tun. Die chemische Natur der letzteren ist nach wie vor unaufgeklärt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2113—14. 11/11. [21/9.] Würzburg.)
BLOCH.

K. J. Beskow, *Über mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat*. Entgegnung auf den Artikel des Herrn F. W. BAKEMA (S. 847). (Ztschr. f. angew. Chem. **23**. 2126—27. 11/11. [10/9.] Helsingborg.) BLOCH.

V. Tafner, *Beitrag zur Kenntnis der Bleiglasuren*. (Vgl. EISENLOHR, S. 1573 und 1574 und PISTORIUS, S. 1573.) Der Vf. beobachtete ebenfalls die leichtere Löslichkeit der rasch abgekühlten Glasuren, nicht nur bei den Bleiglasuren, sondern bei allen Glasuren, welche nicht absolut säurefest sind. Die Ursache dieser Erscheinung erklärt er damit, daß die feuerf. Glasur wahrscheinlich auch solche Verbb. enthält, welche nur bei hohen Temp. existenzfähig sind und während der Abkühlung sich zers., um in Form stabilerer Verbb. zu erscheinen. Die Zers. geschieht nur in dem Fall, daß die Abkühlung sich langsam vollzieht. Bei schneller Abkühlung, z. B. wenn die feuerf. Glasur ins W. geworfen wird, bleiben diese instabilen Verbb. Bestandteile der Glasur und sind durch SS. leichter zersetzbar und in Essigsäure leichter l. als die stabilen Verbb. der langsam abgekühlten Glasur. (Sprechsaal **43**. 654—55. 3/11. Besztercebánya.) BLOCH.

B. Loebe, *Über die Unschädlichmachung von Kalk in Ton*. (Vortrag auf der 46. Hauptversammlung des Deutschen Vereins für Ton-, Zement- u. Kalkindustrie, E. V., am 16/2. 1910.) Nimmt ein mit Mergelteilchen durchsetzter gebrannter Ziegel W. auf, so wird der Kalk gelöscht u. übt dabei einen Druck auf seine Umgebung aus, der schließlich zum Zerfall des Ziegels führt. Solchen Mergelschäden wird vorgebeugt durch Entfernen der Mergelinschlüsse aus dem feuchten Tone; dies führt aber entweder nicht zum Ziel, oder ist unrationell. Als einziges Mittel, das den gewünschten Erfolg meist herbeiführt, ist die Zerkleinerung der Mergelinschlüsse im feuchten Tone anzusehen; in Verbindung damit wird das Tauchen der gebrannten Ziegel in W. benutzt. Bereits früher hat Vf. die Fragen, ohne völlige Klarstellung zu erreichen, bearbeitet: 1. Warum in einzelnen Fällen die Zerkleinerung nicht zum Ziele führt, 2. warum in vielen Fällen die Zerkleinerung auf die praktisch erreichbare Höchstgrenze getrieben werden muß, während meist eine solche auf 2—2½ mm genügt, u. 3. warum in einem Falle getaucht werden muß, im anderen nicht. Die Gefahr einer Zerstörung ist abhängig von der Größe und Gestalt der Einschlüsse, der Widerstandskraft des Tones, der chemischen Zus. des Mergels (Gehalt an CaCO₃), der Brenntemp. und Brennzeit. Indes spielen auch chemische Vorgänge eine wesentliche Rolle, da ein Teil des entstehenden CaO während des Brennens von der Tonsubstanz in leicht schmelzbare Silicate verwandelt wird, die in die Poren des Ziegels fließen. Es entsteht somit ein Hohlraum, so daß Raum für das Ausdehnungsbestreben etwa nicht in Silicat verwandelten CaO entsteht; es genügt als Mindestgrenze hierfür, wenn 30% des im CaCO₃ enthaltenen CaO in Silicate übergehen. Es sollte deshalb untersucht werden, in welchem Maße der Verbrauch an CaO während des Brennens von Temperatur und Zeit abhängig ist unter Berücksichtigung der chemischen Unterschiede bei verschiedenen Tonrohmaterialien.

Zu den Verss. wurden 6 verschiedene Tone von bekanntem Kalkgehalte verwendet; sie wurden mit gemahlenem Mergel (1—2 mm Korngröße) bekannten Kalkgehaltes gemischt (je ½ g) und zu Normalversuchsziegeln geformt; diese wurden in einem Muffelofen mit elektrischer Widerstandserhitzung gebrannt, dann gepulvert u. durch Auskochen mit destilliertem W. der nach dem Brennen noch verbliebene CaO durch Titration mit HCl (Phenolphthalein als Indicator) bestimmt. Dies Verf. gibt bei gewisser Vorsicht brauchbare Vergleichswerte. Als Brenntemperaturen wurden gewählt 965, 1020 und 1060°, als Brennzeiten 2, 4, 8, 12 u. 16 Stdn. Die Ergebnisse der Verss. werden in Diagrammen gegeben; während nach den früheren

Verss. die Brenntemp. an den Stellen des Ofens mit geringster Temp. 1050—1100° erreichen mußten, sollten die Mergelschäden beseitigt werden, so ergeben die neueren Verss., daß an diesen Stellen so hohe Temp. nicht nötig sind, wenn die Zerkleinerung des Mergels bis auf 2 mm getrieben wird. Es wurde nicht nur bei 1020° bereits nach 2 Stdn. die zur Unschädlichmachung erforderliche Mindestgrenze überschritten, sondern im allgemeinen sogar bei einer die Silberschmelzhitze wenig übersteigenden Temp. schon nach einigen Stdn. erreicht. Bei Tonen mit besonders hohem Kalkverbrauch (Überführung in Silicate) erscheint eine weniger weitgehende Zerkleinerung angängig. Verss. an den Versuchsziegeln zur Feststellung des Einflusses, den die Art der Ablösung auf die sprengende Kraft des gebrannten Kalkes hat, ergeben, daß der Mergelschaden als beseitigt angenommen werden kann, wenn man die gebrannten Ziegel mit wenig mehr als der Hälfte derjenigen Wassermenge tränkt, die sie beim Tauchverfahren aufnehmen, also mit etwa 10%. Die Zerstörungen treten meist in den ersten 3 Wochen nach Entnahme aus dem Ofen auf; wie das Tauchverf. schützt auch Aufstellen in feuchten Kammern. Die Wrkg. des Tauchverf. kann auf ein Lösen des eingeschlossenen Kalkes zurückgeführt werden. (Sonderabdruck aus dem Protokoll des Deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalkind., E. V., 1910. Sep. v. Vf. 17 S. 3/11.) RÜHLE.

Bernhard Neumann, *Technische Fortschritte im Metallhüttenwesen*. Bericht über das Jahr 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2068—76. 4/11. [10/9.] Darmstadt.)

BLOCH.

Kurt Arndt, *Potentialmessungen an rostendem Eisen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 34. 425; C. 1910. I. 1944; ferner S. 1509; u. SCHLEICHER, Metallurgie 6. 182; C. 1909. I. 1675.) Potentialmessungen an Eisen, das in feuchtem Sand rostete, ergaben, daß Gußeisen in mäßig feuchtem Sand (nach einigen Wochen auch im Sand mit 7% W.) weniger rostet als Flußeisen. Allerdings zeigt *Gußeisen* zu Anfang (gleich nach dem Befeuchten des Sandes) ein weniger edles Potential als Flußeisen, bei geringerer Nässe aber bald ein edleres Potential. — Nach der Porentheorie von HABER ist ein um so edleres Potential zu erwarten, je besser die Oxydschicht das Eisen zudeckt. Offenbar bewirkt der rauhere Untergrund des Gußeisens ein besseres Haften der Oxydschicht. Bei zu großer Nässe kann jedoch dieser Vorzug des Gußeisens nicht zur Geltung kommen, weil die Rostschicht sich dann wie ein Schwamm voll W. saugt. (Metallurgie 7. 627—37. 22/10. [10/7.] Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Ch. Schols, *Einfluß des Siliciums auf die maximale Löslichkeit von Eisencarbid in γ -Eisen*. Vf. untersuchte eine Reihe von Schmelzen, die er im Kryptolofen aus Roheisen, schwedischem Nageleisen u. Ferrosilicium herstellte, thermisch u. mikrographisch. Die Resultate von GONTERMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 373; C. 1908. II. 1157) bezüglich der Löslichkeitserniedrigung von Kohlenstoff durch Si werden im wesentlichen bestätigt. (Metallurgie 7. 644—46. 22/10. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. A. Moore, *Über die Gewinnung und Reinigung von Unterlaugenglycerin*. Laugenrohglycerin ist eine gesättigte Lsg. verschiedener Alkalisalze in Glycerin nebst wechselndem Gehalt an W., organischen Verunreinigungen und färbender Substanz. Verkauft wird es auf Basis 80% Glycerinegehalt; es darf nur einen kleinen Prozentsatz an Salz und organischer Substanz enthalten, damit die Raffination keine großen Schwierigkeiten bietet. Vf. bespricht weiter die Anforderungen an raffiniertes Glycerin, Dynamitglycerin und chemisch reines Glycerin im Hinblick auf die Vorschriften der United States Pharmacopoea. Sodann beschreibt Vf. eingehend Gewinnung und Reinigung des Unterlaugenglycerins mit Berücksichtigung

der erforderlichen analytischen Betriebsmethoden, wobei besonders ausführlich, auch durch Abbildungen, das Verf. von GARRIGUES erörtert wird. (Vortrag auf dem Symposium on Soap vor der Chicago Section der American Chemical Society; Soap Gazette and Perfumer; Seifensieder-Ztg. 37. 1010. 14/9. 1034—36. 21/9. 1059. 28/9. 1113—14. 5/10. 1138—39. 12/10. 1166—68. 19/10. und 1203—4. 26/10.)

ROTH-Cöthen.

G. Hauser, Glycerindestillation. In der Technik hat sich eingebürgert 1. die Glycerindest. mit überhitztem Wasserdampf bei direktem Feuer oder Heizung mit indirektem Dampf. Dieses Verf. ist aber durch die zwei folgenden bereits stark verdrängt. 2. Die Dest. mit überhitztem Wasserdampf mit Vorexpansion desselben unter Zuhilfenahme des Vakuums, und 3. die Glycerindest. im Vakuum bei Anwendung von Unterfeuerung oder besser Heizung mit indirektem Dampf. Das Verf. 2 ist für alle Rohglycerinsorten vorzüglich geeignet, hat jedoch gegen das Verf. 3 den Nachteil, daß es etwas teurer arbeitet, ist diesem letzteren indes wiederum vorzuziehen, wenn es sich um die Dest. von Rohsorten mit hohem Salzgehalt und größerem Prozentsatz an organischen Verunreinigungen handelt. Natürlich sind für die Anwendung der Methode 2 oder 3 die besonderen obwaltenden Umstände entscheidend. In der Regel genügt eine einmalige Dest. des Rohglycerins und eine nachfolgende zweite Behandlung mit Blutkohle und Filtration über Knochenkohle, um ein genügend reines, blankes Glycerin für die meisten Verwendungszwecke zu erhalten. Die Destillationsrückstände werden zur Gewinnung des in ihnen enthaltenen Glycerins mit W. oder verd. Glycerinwasser, dem letzten Destillat der Dest., mit direktem Wasserdampf ausgekocht und dann unter Umständen noch bei der Herst. von Isoliermaterialien u. dgl. mitverarbeitet. (Seifensieder-Ztg. 37. 1059—61. 28/9. u. 1114—16. 5/10.)

ROTH-Cöthen.

C. Hajek, Beitrag zur Spaltung der Fette. Die Anwendung des einen oder des anderen Spaltungsverf. hängt von der chemischen Zus. des Fettrohstoffes, den Kosten der Anlage und der Verwendung der erzielten Prodd. ab. Bei wenig Glycerin enthaltenden Rohfetten ist die Spaltung mit konz. H_2SO_4 am Platze, da dabei ein Teil der ungesättigten Fettsäuren in harte, stearinähnliche Körper umgewandelt wird, die nach der Dest. dem Stearineur viel Nutzen bringen. Für kleine Betriebe, die nicht viel Kapital investieren, empfiehlt Vf. die TWITCHELL-Spaltung, da sie einfach ist, wenig App. benötigt, einen hohen Spaltungsgrad ermöglicht und für alle Zwecke brauchbare Prodd. liefert, die den nach anderen Verf. gewonnenen ebenbürtig sind. Bei allen in der Technik verwandten Spaltungsverf. ist eine genaue Unters. der Rohstoffe, der Zwischenprodd. und der erhaltenen Fabrikate erforderlich. Vf. befürwortet das sorgfältige Führen eines Journals, in dem alle analytisch bestimmten Faktoren buchhalterisch eingestellt werden. Vf. schildert noch kurz die Ausführung des TWITCHELL-Verf. (Seifensieder-Ztg. 37. 1057—58. 28/9.)

ROTH-Cöthen.

H. Dubovitz, Befreiung des Oleins von festen Fettsäuren. Darstellung von Isoölsäure in größeren Quantitäten. In der Stearinfabrikation werden die Fettsäurekuchen, bestehend aus einem Gemisch von flüssigen und festen Fettsäuren, in hydraulischen Pressen einem starken Druck ausgesetzt, wodurch ein großer Teil der fl. Ölsäure ausgepreßt wird. Der E. des von der Kaltpresse abfließenden Oleins ist ungefähr identisch mit der Temp. der Fettsäurekuchen. Da diese nicht weiter abgekühlt werden, haben sie im günstigsten Falle die Temp. der Umgebung, die im Sommer 25° und mehr beträgt. Ein Olein von diesem Titer enthält etwa 10% leicht regenerierbares Stearin. Da der ganze Stearingehalt nicht auf einmal abgeschieden werden kann, ist ein wiederholtes Abkühlen und Filtrieren erforderlich.

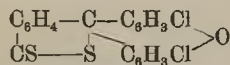
Vf. schildert, wie dies am zweckmäßigsten geschehen kann, und beschreibt die Darst. eines 30—36% Isoölsäure enthaltenden Stearins, dessen Titer bei 45—47° liegt. Aus diesem sogenannten Exportstearin lassen sich größere Mengen *Isoölsäure* gewinnen. (Seifensieder-Ztg. 37. 1063—64. 28/9. u. 1116. 5/10.) ROTH-Cöthen.

J. Leimdörfer, *Kolloidchemie der Seife*. Vf. charakterisiert zunächst den kolloidalen Zustand überhaupt, um sich dann dem Studium der Kolloidchemie der Seife zuzuwenden auf Grund technischer Beobachtungen, doch muß diesbezüglich auf das ausführliche Original hingewiesen werden. Die Zus. einer Seife ist nicht nur durch die Temp., den Druck, die Art der fettsauren Salze, sowie die Art der anwesenden Elektrolyte bedingt, sondern sie hängt auch außerdem von der Reihenfolge ab, in der die Elektrolyte zur Seife beigefügt wurden. Bei Krystalloiden wäre es unmöglich, zu reinen Prodd. zu gelangen, wenn die Ausscheidung des einzelnen Individuums so begrenzt wäre, und diese Variabilität bietet wohl einen sicheren Grund dazu, Seifen als Kolloide betrachten zu dürfen. Schutzwirkgg. in Seifenslsgg. bedeuten die Erhöhung der Stabilität der fettsauren Salze und gewöhnlich eine Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit. Ist in Seifen infolge ihrer Gleichgewichtsänderung während des Erkaltens NaCl vorhanden, das nicht adsorbiert, sondern in der mechanisch zurückgehaltenen Fl. (Lauge) gel. ist, so kann man das Schwitzen durch entsprechende Steigerung der Adsorptionsfähigkeit verhüten, z. B. durch Zugabe irgend eines Dispersionsmittels, das größere Oberflächenentfaltung gestattet (Glycerin, A.), in entsprechenden Mengen, durch Beifügung einer kleinen Menge Kaliseife, die am besten in der betreffenden Seife selbst erzeugt wird, oder durch Zugabe einer Elektrolytsg., welche die Stabilität der Seife erhöht (wie K_2SO_4 , Na_2SO_4 etc.) oder aber durch Zugabe eines zweiten Kolloids, das für dieselben Stoffe, wie Seifenslg., Adsorptionsfähigkeit besitzt. Besonders geeignet erscheinen hierzu Albumine. (Seifensieder-Ztg. 37. 695—96. 29/6. 771—72. 13/7. 831—32. 27/7. 879—80. 10/8. 922—24. 24/8. 985—86. 7/9. 1033—34. 21/9. 1061—62. 28/9. 1137. 12/10. 1204—5. 26/10. u. 1251. 9/11.) ROTH-Cöthen.

H. Wichelhaus, *Über Schwefelfarbstoffe*. (II. Mitteilung; I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 126; C. 1907. I. 679; vgl. auch ERDMANN, SCHÄFER, S. 1304.) Um seine Hypothese zu bestätigen, daß die einfachsten Schwefelfarbstoffe aus Cellulose entstanden sind, ließ der Vf. *Cellulose* (reine Baumwolle) im großen destilliert. Das Destillat bestand aus viel wss. Fl. und wenig öligem M. Durch Behandlung mit Alkali, Ausäthern und Zers. der alkal. Lsg. mit CO_2 unter Druck ließ sich mit Bestimmtheit nachweisen, daß reine Cellulose bei trockener Destillation nur ein einziges *Phenol* liefert, nämlich C_6H_6O (nachgewiesen in Form von Tetrabrom- u. der Benzoylverb.). — Aus Phenol sollte nach der Hypothese ein Schwefelfarbstoff entstehen können und so der Zusammenhang der einfachsten Farbstoffe mit Cellulose herzustellen sein. Als Übergangsglied war *Phenochinon* ins Auge gefaßt. Mol.-Gew.-Best. bei *Kresochinon* aus p-Kresol und Benzochinon ergaben $C_{20}H_{18}O_4$, also das Verhältnis von 2 Phenol zu 1 Chinon (vgl. dagegen R. H. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1109; C. 1909. I. 1556). Ebenso ergibt *Thiokresochinon* eine Zus. von 1 Mol. Chinon mit 2 Mol. Thiokresol. Danach dürfte für *Phenochinon* an der alten Formel $C_{18}H_{14}O_4$ festzuhalten sein. Phenochinon geht beim Kochen mit Schwefelalkali und Schwefel, am besten unter Druck bei 200—220°, ohne Schwierigkeit in einen Schwefelfarbstoff über. Dieses bildet ein dunkelbraunes, schwach saures Pulver, welches unl. ist in Alkalicarbonat, NH_3 und in SS., l. in Schwefelalkali und Baumwolle dunkelbraun färbt. — Auch zu schwefelfreien Farbstoffen gelangt man auf diesem Weg, z. B., wenn man Phenochinon mit Na-Acetat und W. bei gewöhnlicher Temp. 10 Tage stehen läßt. Die so erhaltene

Farbsäure schm. bei 110°, ist ll. in h. A., l. in Alkalien, etwas l. in CS₂, Bzl. oder Chlf.

Die Konstitution der Schwefelfarbstoffe suchte der Vf. wieder mit Fluorescein festzustellen, weil dieses ebenso färbende, wie nicht färbende S-Derivate liefert. *Dithiofluoresceinchlorid* (Formel nebenstehend) kristallisiert gut, ist intensiv rot, färbt aber durchaus nicht. Dagegen entstehen aus ihm durch Kondensation, d. h., wenn man mit H₂SO₄ bei hoher, mit Anhydrid bei mäßiger Temp. behandelt, Derivate, welche als Schwefelfarbstoffe zu bezeichnen sind. Sie färben, in Na₂S gel., deutlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2922—26. 12/11. [26/10.]



BLOCH.

H. Bocquillon, *Über das Axin, einen mexikanischen Lack*. Das Axin ist ein Prod. des Insektes *Coccus Axin* (*Llaveia axinus*) und wird aus diesem durch Auskochen mit W. und Abpressen gewonnen. In frischem Zustande besitzt das Axin eine butterähnliche Konsistenz, eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch; es schm. bei 38°, ist unl. in W., l. in sd. A. und Ä. und verwandelt sich an der Luft unter Absorption von O ziemlich rasch in eine braune, harte, in W., A. und Ä. unl. M. HOFFER hat aus dem Axin einen besonderen Stoff, das Axinin, isoliert, welches bei der Verseifung Axinsäure und Glycerin liefert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 406—7. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

Hugo Mastbaum, *Zur behaupteten Verschlechterung der Kautschukwaren für Chemiker*. Die Ausführungen ALEXANDERS (S. 770) veranlaßten den Vf., darauf hinzuweisen, daß auch er der Meinung gewesen sei, daß auf die Verwendung von Regeneraten eine Verschlechterung der Kautschukwaren für Chemiker in den letzten Dezennien zurückzuführen sei. Er schlägt Prüfungen von sachverständiger Seite vor, durch welche festgestellt werden soll, ob überhaupt eine solche Verschlechterung eingetreten ist, worauf sie im zutreffenden Falle zurückzuführen ist, und wie dem Übelstande abgeholfen werden kann. (Chem.-Ztg. 34. 877. 18/8. [11/8.] Lissabon.)

ALEXANDER.

Paul Alexander, *Zur behaupteten Verschlechterung der Kautschukwaren für Chemiker*. Auf die Bemerkungen MASTBAUMS (vgl. das vorsteh. Ref.) erwidert Vf., daß die Vermutung MASTBAUMS schon deshalb nicht zutreffen könne, weil bisher zu solchen Kautschukwaren, wie sie in den Laboratorien verwendet werden, Regenerate, wenn überhaupt, nur in sehr beschränktem Maße benutzt worden sind. Sodann verweist er auf frühere Ausführungen C. O. WEBERS (Gummi-Ztg. 18. 648), die den Zweck verfolgten, irriige, auf ungenügender Kenntnis der Technik der Kautschukwarenfabrikation beruhende Schlußfolgerungen zurückzuweisen. Die Wirklichkeit des MASTBAUMSchen Vorschlages hält Vf. schon deshalb für wünschenswert, damit einwandfrei nachgewiesen wird, daß die „Verschlechterung der Kautschukwaren“ eine unhaltbare Annahme ist. (Chem.-Ztg. 34. 905. 25/8. [19/8.] Charlottenburg.)

ALEXANDER.

Hugo Mastbaum, *Zur behaupteten Verschlechterung der in Laboratorien gebräuchlichen Kautschukwaren*. Weitere Bemerkungen zum Gegenstande (vgl. die vorst. Ref.) (Chem.-Ztg. 34. 1025. 27/9. [15/9.] Lissabon.)

ALEXANDER.

Werner Esch, *Über Kautschukregeneration*. Entgegen der Angabe ALEXANDERS, daß eine Entfernung des Vulkanisationsschwefels aus vulkanisiertem Kautschuk nicht möglich sei (S. 770) teilt Vf. mit, daß er „Devulkanisate“ in Händen gehabt hätte, die nur noch einen Schwefelrest von 1/2% enthielten u. qualitativ mittleren Rohkautschuk-

sorten vollkommen gleichkämen. Die scheinbare *Verschlechterung der Kautschukwaren für Laboratoriumszwecke* (vgl. die verst. Ref.) führt Vf. auf eine unrichtige Wahl der Bezugsquellen zurück. (Chem.-Ztg. **34**. 1082. 11/10. [28/9.] Hamburg.)

ALEXANDER.

Heinrich Fuchs, *Über Kautschukregeneration*. Vf. wendet sich gegen Folgerungen, die ESCH (vgl. das vorst. Ref.) aus der Existenz von „Devulkanisaten“ mit Bezug auf die Gestaltung des Rohkautschukmarktes gezogen hat. (Chem.-Ztg. **34**. 1129. 22/10.)

ALEXANDER.

Paul Alexander, *Über Kautschukregeneration*. Gegenüber den Behauptungen ESCHS (vgl. die vorst. Ref.), hält Vf. seine Angaben über das Verhalten des Vulkanisationsschwefels aufrecht. Schon häufig ist die Behauptung aufgestellt worden, daß es gelungen sei, aus vulkanisiertem Kautschuk den Vulkanisationsschwefel zu entfernen, ohne daß Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung erbracht worden wären. Ohne der Nachprüfung zugängliches Beweismaterial können deshalb auch die Angaben ESCHS nur als unbewiesene Behauptungen angesehen werden. (Chem.-Ztg. **34**. 1152—53. 29/10. [21/10.] Charlottenburg.)

ALEXANDER.

H. F. Baumhauer, *Über die Fabrikation der elektrischen Glühfäden*. Zusammenfassende Darst. der Entw. der Fabrikation elektrischer Glühfäden für die Glühlampentechnik. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2065—68. 4/11. [20/8.]

RÜHLE.

H. Kast, *Über die Explosionstemperatur und die Zersetzung von Sprengstoffen*. Polemik gegen POPPENBERG u. STEPHAN (S. 1004). Die von diesen Autoren erbrachten Daten genügen nicht, um ihre Schlüsse über die Vorgänge bei und nach der Explosion etc. sicherzustellen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 376—80. 1/10.; 399—402. 15/10. Berlin.)

HÖHN.

Bibliographie.

- Barnitzke, J.**, *Über das Vorkommen der Porzellanerde bei Meißen u. Halle a. S.* Halle 1909. 4. 21 SS. mit 4 Figuren. Mark 1,80.
- Chevalier, A.**, *L'exploitation du Caoutchouc et la culture des plantes productrices au Dahomey*. Paris 1910. 8. Mark 0,60.
- *Les Végétaux utiles de l'Afrique tropicale Française. Etudes scientifiques et agronomiques. Fascicule 7. Partie 1: Documents sur le Palmier à huile*. Paris. 1910. 8. 133 pg. Mark 5.
- Colson, A.**, *L'Essor de la Chimie appliquée*. Paris 1910. 8. Mark 3.
- Graebner, P.**, *Lehrbuch der Pflanzengeographie*. Leipzig 1910. gr. 8. 480 SS. mit Abbildungen. gebunden Mark 12.
- Groth, P.**, *Chemische Krystallographie*. (4 Teile.) Teil III: Aliphatische u. hydroaromatische Kohlenstoffverbindungen. Leipzig 1910. gr. 8. 812 SS. mit 648 Figg. Leinenband. Mark 30.
- Teil I u. II. 1906—1908. 634 u. 923 SS. mit 911 Figuren. Leinenband. Mark 52.
- Guillin, R.**, *Analyses Alimentaires. Composition et analyse des Produits alimentaires, recherches des falsifications, lois sur les fraudes*. Paris 1911. 8. 480 pg. av. 87 figures. toile. Mark 5.

Heise, F., und Herbst, F., Lehrbuch der Bergbaukunde, mit besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaues. Band II. Berlin 1910. gr. 8. XVI u. 590 SS. mit 566 Figuren. Leinenband. Mark 11.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände (1908—1910), 623 und 606 SS. mit 2 farbigen Tafeln und 1049 Figuren. Leinenband. Mark 22.

Herzfeld, J., Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen etc. 2., neubearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil III: Praxis der Färberei, von **B. Wuth.** (10 Lieferungen.) Berlin 1910. gr. 8. mit Abbildungen. — Liefg. 2: S. 65—128. Jede Lieferung Mark 1.

Teil I und II. 1900—1905. 235 und 400 SS. Mark 23.

Hirth, G., Der elektrochemische Betrieb der Organismen und die Salzlösung als Elektrolyt. München 1910. gr. 8. 48 SS. Mark 1.

Hubert, P., Le Palmier à huile. Paris 1910. 8. 324 pg. av. 100 figures. kart. Mark 6,50.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **B. Meyer.** Jahrgang 19: 1909. Braunschweig 1910. gr. 8. XII und 607 SS. Mark 18.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Generalregister für die Berichte von 1897 bis 1904. Teil I: Autorenregister, herausgegeben von **E. Fromm.** Braunschweig 1910. gr. 8. 847 SS. Mark 50.

Jurisch, K. W., Über Luftsalpeter. Mit Literaturverzeichnis. Leipzig 1910. 4. 20 SS. mit 15 Figuren. Mark 1,50.

Lacroix, A., Minéralogie de la France et de ses Colonies. Description physique et chimique des Minéraux; étude des conditions géologique de leurs gisements. (4 volumes.) Vol. IV (2 fascicules). Fascic. 1. Paris 1910. gr. in-8. pg. 1—360 av. figures. Mark 12,50.

Vols. I—III. 1895—1909. 719, 804 et 816 pg. av. fig. Mark 75.

Lubawin, N. N., Technische Chemie. Band V: Organische Stoffe. Teil I. (Russisch.) Moskau 1910. 8. 813 SS. Mark 15.

Die Methoden der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von **K. ARNDT, BUCHERER u. a.,** herausgegeben von **T. Weyl.** (2 Bände in 15 Lieferungen.) Lieferung 13 (Bd. II. Lieferung 10.) Leipzig 1910. gr. 8. S. 1041—1132 mit 4 Figuren. Mark 2,60.

Inhalt: **Heinle, E.,** Sulfosäuregruppe. — **Kempe, R.,** Halogengruppe.

Stark, J., Prinzipien der Atomdynamik. (3 Teile.) Teil I: Die elektrischen Quanten. Leipzig 1910. 8. Mark 4.

Villiers, A., Collin, E., et Fagolle, M., Traité des altérations et falsifications des Substances Alimentaires. 2. édition, augmentée. Volumes IV—VI. Paris 1910. gr. in-8. av. 225 figures.

Vol. IV: Aliments lactés et gras. 350 pg. av. 34 fig. Mark 7,50. — Vol. V: Aliments féculents, matières colorantes et produits antiseptiques. 350 pg. av. 191 fig. Mark 7,50. — Vol. VI: Legislation et documents officiels. 880 pg. Mark 12,50.

L'ouvrage complet, 6 vols., 1909—1910. 2850 pg. av. 791 fig. Mark 42.

Weinschenk, E., Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops. 3. Auflage. Freiburg 1910. 8. mit 167 Figuren. Mark 4,50.

Woodward, C. J., ABC Five-figure Logarithms and Tables for Chemists. London. 1910. 12. 72 pg. cloth. Mark 3.