

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 25.

22. Dezember.

## Apparate.

**Edmund O. von Lippmann**, *Ein Vorläufer des Papirnschen Dampftopfes*. In den Schriften des griechischen Arztes PHILUMENOS (250 n. Chr.) findet sich eine Stelle, welche zeigt, daß ein Verf. des Kochens unter Druck in einem Topf mit gut passendem u. dampfdicht aufge kittetem Deckel spätestens um diese Zeit praktisch angewendet wurde. Sie diente zur Bereitung einer geeigneten Brühe oder Tisane aus Gerstenschleim als diätetische Speise bei der Ruhrkrankheit. (Chem.-Ztg. 33. 1097. 14/10.)  
BLOCH.

**Alex. Findlay**, *Apparat zur Bestimmung von Überführungszahlen*. Um eine hinreichend genaue Trennung der Anodenflüssigkeit von den mittleren Teilen der Lsg. zu ermöglichen, ist zwischen die mit Ablaufhahn versehenen Elektrodengefäße mittels Gummischlauchverbindung eine U-förmige Röhre mit Ablaufhahn eingeschaltet worden. Für solche Fälle, wo sich ein Gas an der Kathode entwickelt, wird ein besonders geformtes, oben erweitertes Kathodengefäß gebraucht und eine Quecksilberelektrode nach HOPFGARTNER, d. i. eine auf der einen Seite weite, mit Hg gefüllte U-Röhre, in deren engen Schenkel der Stromdraht eingeführt ist. (Chem. News 100. 185. 15/10. Birmingham. Univ.)  
LEIMBACH.

**W. Schloesser**, *Über den zeitlichen Verlauf der thermischen Nachwirkung bei gläsernen Meßgeräten*. Vf. hat den zeitlichen Verlauf der Volumenänderung an 11 Pyknometern beobachtet, deren Glas aus 70% Kieselsäure, 9% Kalk, 3% Kali, 16% Natron und 2% Tonerde, Eisen- und Manganoxyd bestand. Fünf dieser Pyknometer hatten Flaschenform und kurzen Hals, zwei davon mit durchbohrtem Stopfen, drei mit eingeschlifftem Thermometer, die übrigen SPRENGELSche Form. Die beiden Pyknometer mit durchbohrten Stopfen, sowie vier SPRENGELSche wurden nach erstmaliger Ermittlung ihres Raumgehaltes längere Zeit auf 100° erwärmt und unmittelbar danach voluminiert, hierauf ohne weitere Eingriffe bei Zimmertemp. aufbewahrt und ebenso wie die übrigen von Zeit zu Zeit voluminiert. Die Beobachtungen (Einzelheiten siehe Original) ergaben, daß 1. durch die Erwärmung auf 100° das Vol. den Pyknometer sich um 5 mm =  $\frac{1}{20000}$  vergrößert hat. — 2. Die Vergrößerung ist nach etwa 130 Tagen verschwunden. — 3. Vom 250. Tag an ist bei den erwärmten Kolben eine Vol.-Änderung nicht mehr nachweisbar, während bei den gleich behandelten SPRENGELSchen Pyknometer nach dem 130. Tag eine Vergrößerung von fast 3 mm eintritt, die bis zum Schluß der Beobachtungen bestehen bleibt. — 4. Die nicht erwärmten Kolben haben am 102. Tage eine relativ beträchtliche Vergrößerung erfahren. Diese nimmt allmählich ab, ist gegen den 390. Tag verschwunden und macht dann wieder einer langsam zunehmenden Vergrößerung Platz, die am 681. Tage 3 mm beträgt. Die nicht erwärmten SPRENGELSchen Pyknometer zeigen am 129. Tag eine geringe Vergrößerung, die am 217. Tage 4 mm erreicht und dann konstant bleibt. Für die statt der zu erwartenden Verkleinerung

eingetretene Vergrößerung des Vol. kann Vf. keine ausreichende Erklärung geben. (Chem.-Ztg. 33. 1105—6. 16/10. Charlottenburg.) ALEFELD.

**H. J. F. de Vries**, *Goochtiiegel aus Porzellan mit Platinfilterschicht*. Einen dem von BRUNCK (S. 326) beschriebenen ähnlichen Tiegel verwendet Vf. schon seit  $2\frac{1}{2}$  Jahren zur Best. von  $K_2PtCl_6$  und ähnlichen Substanzen. Der Tiegel wird wie folgt angefertigt: Man versetzt eine ca. 2 g Pt enthaltende Lsg. von Platinchlorwasserstoffsäure in 400 ccm  $H_2O$  mit überschüssigem  $NH_4Cl$ , bringt den resultierenden Nd. von  $(NH_4)_2PtCl_6$  in eine Schale, dampft bis zu breiartiger Konsistenz ein und bringt etwa den dritten Teil des Breies in einen gewöhnlichen Goochtiiegel, wobei man den Brei sorgfältig an den Boden andrückt. Man erwärmt zunächst mit kleiner Flamme, dann stärker, drückt das voluminöse Pt vorsichtig zusammen, glüht, bringt das zweite Drittel des Ammoniumplatinchlorids in den Tiegel, behandelt dasselbe in gleicher Weise, gibt schließlich das letzte Drittel hinzu, saugt dasselbe mittels einer Wasserstrahlpumpe kräftig an und verfährt dann wieder ebenso wie vorher. Zuletzt wird der Tiegel mit W. ausgewaschen und bei 120 bis 130° getrocknet. (Chemisch Weekblad 6. 816—18. 16/10. Groningen. Reichslandbauversuchsstation.) HENLE.

**Stanislaw Prauss**, *Zur Technik der Metallmikroskopie*. Die Beschreibung eines neuen Metallmikroskopstatives durch HEIMSTÄDT (Metallurgie 6. 58; C. 1909. I. 809) veranlaßt den Vf., auf eine von amerikanischen Metallmikroskopikern empfohlene *Methode zum Ausrichten und Montieren von Schliffflächen* mittels eines Metallringes und Wachs, bezw. einer Hülse, deren Boden durch ein Gewinde verstellbar ist, sowie auf die von SAUVEUR vorgeschlagene Methode des Montierens mit Gummibändern auf einer kleinen Brücke hinzuweisen. (Vgl. auch STEAD, The Metallographist 1900. 233; RYS, Stahl u. Eisen 29. 555; PREUSS und SAALBORN, Stahl u. Eisen 29. 239; C. 1909. I. 1038; BAUMANN, S. 472.) (Metallurgie 6. 650—51. 22/10. [6/2.]) GROSCHUFF.

**W. Guertler**, *Ein neues Metallmikroskop*. Bei dem LE CHATELIERSchen Metallmikroskop wird ein Teil des Lichtes am Objektiv statt am Objekt reflektiert und macht sich auf der Mattscheibe, bezw. dem Gesichtsfeld des Okulars mehr oder weniger störend, namentlich bei geringen Vergrößerungen, bemerkbar. Auf Veranlassung des Vfs. hat IGNATOWSKY (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 25. Heft 4. [1909]) das LE CHATELIERSche Mikroskop derart umgebaut, daß dieser störende Lichtstrahl zur Lichtquelle hin reflektiert wird. Diese Verbesserung ist jedoch bei schwachen (8-fachen) Vergrößerungen nicht brauchbar. Vf. beschreibt für diesen Zweck ein neues Beleuchtungssystem, bei welchem das erste total reflektierende Prisma des LE CHATELIERSchen Systems durch eine um 45° geneigte planparallele Glasplatte ersetzt ist. Diese Platte wird zwischen Objektiv und Objekt eingefügt. Das Licht trifft zuerst auf diese Platte, geht zum Teil durch, wird zum Teil aber gegen das Objekt reflektiert u. von diesem zurückgeworfen, dieser letztere Teil passiert dann unter teilweiser Reflexion erst das Plättchen, darauf das Objektiv und wird durch ein total reflektierendes Prisma durch das Okular hindurch in die Kamera geworfen. Weitere Einzelheiten s. im Original. Durch Vereinigung dieser Vorrichtung mit der Verbesserung von IGNATOWSKY gestattet das Mikroskop (hergestellt von E. LEITZ in Wetzlar), die Aufnahme vollkommener Bilder mit großem Gesichtsfeld in beliebigen Vergrößerungen von 5—1200-facher (mit Ölimmersion) Vergrößerung (vgl. die Photogramme einer 50%<sub>ig</sub>. Cu-Sb-Legierung im Original). Stereoskopische Aufnahmen können ebenfalls leicht ausgeführt werden. (Metallurgie 6. 651—54. 22/10. [Juli.] Boston. Inst. of Technology.) GROSCHUFF.

G. Méker, *Neuer Brenner*. (Chem.-Ztg. **33**. 1143. 28/10. — C. 1905. I. 789; 1909. I. 969.) DÜSTERBEHN.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Rutherford, *Die neuesten Fortschritte der Atomistik*. (Eröffnungsrede der mathematischen und physikalischen Sektion der „British Association for the advancement of science“, Winnipeg. (Physikal. Ztschr. **10**. 762—71. — C. 1909. II. 1611.) BUGGE.

G. D. Hinrichs, *Die zweckmäßige Methode der Berechnung der Atomgewichte, die durch ihre Anwendung erlangten Resultate und einige daraus sich ergebende Schlußfolgerungen*. (Vgl. S. 113. 950 u. 951.) Vf. legt zunächst kurz seine schon früher beschriebene Methode zur Berechnung der Atomgewichte dar, gibt eine Übersicht über die Laboratoriumsarbeiten seit BERZELIUS für 57 Elemente in 120 Rkk. und eine tabellarische Zusammenstellung von 367 nach seiner Methode genau berechneten Atomgewichtswerten, diskutiert eingehend die Abweichungen dieser Zahlen von den runden Atomgewichten und kommt dabei wieder zu dem Schluß, daß die runden Zahlen die wahren Atomgewichte darstellen und die Abweichungen lediglich experimentelle Fehler sind und daß daher nur „eine“ wägbare Materie vorhanden ist. (Moniteur scient. [4] **23**. II. 731—44. November.)

GROSCHUFF.

B. H. Buxton, *Studien über kolloide Ausflockung*. (Forts. von BUXTON und TEAGUE, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. Supplementheft 2. 45; C. 1908. I. 1659.) Vf. faßt drei gemeinsam mit A. H. Rahe veröffentlichte Arbeiten zusammen. — I. Einfluß der Temperatur auf die Flockung von Kolloiden (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 479; C. 1908. II. 473). — II. Einfluß der Verdünnung auf die Flockung von Kolloiden (vgl. Journ. of Med. Res. **20**. 113 u. ff.). Bei Kolloiden, welche durch Elektrolyte (SS. oder Salze ein- oder zweiwertiger Basen) ausgeflockt werden („Aussalzung“, physikalischer Vorgang), ist die Verdünnung des Kolloids ohne Einfluß auf die Ausflockung. Dagegen besteht bei der Ausflockung von Kolloiden durch Kolloide („kolloide Ausflockung“, wahrscheinlich ein physikalischer Vorgang) eine Beziehung zwischen der Konzentration der Elektrolytlsg. u. der der Kolloidslg. Bei der Ausflockung von Kolloiden durch ein Salz eines dreiwertigen Metalles findet man häufig zwei Flockungszonen („unregelmäßige Reihen“ von BECHHOLD); dieser Fall ist eine Kombination der beiden vorhergehenden Typen infolge hydrolytischer Dissoziation des Salzes (die Aussalzzone rührt von der S, die Zone der kolloiden Flockung vom Hydroxyd her).

Proteine (*Serum, Serumglobulin, Serumeiweiß*), die als Salze vorhanden sind, liefern bei der Behandlung mit SS. „unregelmäßige Reihen“, eine Aussalzzungszone bei hoher Säurekonzentration (physikalischer Vorgang) und eine Zone, die an die Zone kolloider Flockung erinnert und ebenfalls mit der Konzentration des Proteins entsprechend einem Gesetz bestimmter Proportion variiert (chemischer Vorgang). Obwohl *Lecithin* kein Salz ist, zeigt es bei Behandlung mit SS. u. gewissen Salzen ( $\text{CaCl}_2$ ) „unregelmäßige Reihen“ (mit  $\text{HCl}$ , bezw.  $\text{CaCl}_2$  zwei Aussalzzungszone und mit dreiwertigen Kationen eine Zone kolloider Flockung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 138—46. Sept. New-York. Departement of experim. pathol. CORNELL Medical College.)

GROSCHUFF.

Gouy, *Über die Konstitution der elektrischen Ladung an der Oberfläche eines Elektrolyten*. (Vgl. S. 1617.) Im allgemeinen nimmt man an, daß bei der Elektri-

sierung eines *Elektrolyten* an der Oberfläche desselben eine *Anhäufung von Ionen* stattfindet. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß es sich nicht um reine Oberflächenladungen handeln kann, da die Ionen außer den elektrischen Kräften auch dem osmotischen Druck unterworfen sind. Hieraus ergibt sich ein Gleichgewichtszustand, dessen Bedingungen der Vf. berechnet. Das Resultat seiner Unters. ist, daß eine mittlere oder kleine Ladung in einer leichten Verdichtung der Ionen eines Zeichens und in einer leichten Verdünnung der Ionen entgegengesetzten Zeichens besteht; beide Phänomene nähern sich asymptotisch Null, wenn man von der Oberfläche weggeht. Der Abstand des „Schwerpunktes“ der Ladung von der Oberfläche beträgt für „reines Wasser von KOHLRAUSCH“  $1,01 \mu$ . Für starke Ladungen ist fast die ganze Ladung an der Oberfläche konzentriert. Dieser Fall kommt nur für Polarisationserscheinungen in Betracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 654–57. [26/10.\*].) BUGGE.

C. S. Hudson, *Eine neue Methode zum Messen der elektrolytischen Dissoziation des Wassers* oder der Wasserstoffionenkonzentration ist basiert auf die Formel:

$$H_w = \frac{k_w - A}{B + C},$$

die aus der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1571; C. 1908. I. 2146) abgeleiteten Formel für die Mutarotation von Glucose in saurer, alkal. oder neutraler Lsg.:  $k = A + B(H') + C(OH')$  entwickelt ist. Für neutrale Lsgg. oder reines W. ist der Geschwindigkeitskoeffizient mit  $k_w$  bezeichnet, und die  $H'$ -Ionenkonzentration, welche der  $OH'$ -Ionenkonzentration gleich ist, mit  $H_w$ . Es berechnet sich so  $H_w = 1,0 \cdot 10^{-7}$ . (Chem. News 100. 213. 29/10.)

LEIMBACH.

Ulfilas Meyer, *Die magnetische Rotationspolarisation im Ultraroten*. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse werden ausführlicher mitgeteilt als in der auf S. 579 referierten Arbeit. Die Apparatur wird durch Messung der *Verdetschen Konstanten* für Wasser und Schwefelkohlenstoff nachgeprüft. Die Messungen werden ins sichtbare Gebiet hinein ausgedehnt ( $0,25$ – $8,85 \mu$ ). Bezüglich der vorwiegend physikalischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — Die Bestätigung der DRUDESchen Formel, welche sich auf die Erscheinungen des HALLSchen Effekts stützt und nur eine einzige Konstante erfordert, ist von sehr großer Bedeutung. Für Steinsalz, Wasser und Flußspat werden auch Werte für das Ultraviolett herangezogen.

Der Vf. resumiert etwa folgendermaßen: Bei den Krystallen Flußspat, Sylvin und Steinsalz nimmt die Größe der durch ein Magnetfeld hervorgerufenen Drehung der Polarisationsenebene des Lichtes mit wachsender Wellenlänge bei allen bisher untersuchten Strahlenarten ab. Bei  $8,85 \mu$  ist sie kleiner als 1 Minute für 1 cm Krystalldicke und 10000 Gauß Feldstärke! Der Einfluß der Ionen auf diese Drehung ist also gegen den der Elektronen klein. (Ann. der Physik [4] 30. 607–30. 4/11. [28/8.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Dufour, *Parallel zu den Kraftlinien ausgeführte Beobachtung von Intensitäts- und Lagedissymmetrien von magnetischen Komponenten einiger Emissionslinien. Änderung der mittleren Wellenlänge der Komponenten unter der Wirkung eines magnetischen Feldes*. (Vgl. S 332 und 333.) Von den Linien im *Flammenspektrum des Chromoxyds* liefern im magnetischen Feld  $\lambda = 5204,49$  neun,  $\lambda = 5206,02$  sechs und  $\lambda = 5208,40$  fünfzehn Komponenten. — Für eine u. dieselbe Linie findet man sowohl bei longitudinaler Beobachtung des Spektrums der Zirkularschwingungen als auch bei transversaler Beobachtung des Spektrums der Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien dieselben Lage- u. Intensitätssymmetrien oder -dissymmetrien

qualitativ u. quantitativ wieder. Der Vf. erörtert die Anwendung der VOIGTSchen Theorie des *Zeemaneffektes* auf die von ihm beobachteten *Dissymmetrien*. (Le Radium 6. 298—306. Oktober. [15/7.] Paris. École Normale Supérieure. Lab. de phys.)  
BUGGE.

## Anorganische Chemie.

Fr. Fichter und Franz Bohner, *Über die Oxydation von Jod mit Ozon*. Vf. haben das von OGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 85. 957; 86. 722) gewonnene *Jodoxyd*,  $J_2O_3$ , nach etwas abgeänderter Methode dargestellt u. Eigenschaften und Zus. des gereinigten Prod. geprüft. Abweichend von OGIER arbeitete man mit Lösungsmittel und mit konzentrierterem Ozon (8%). In die gekühlte Chlf.-Lsg. von Jod wurde mit dem Ozonisorator von GOTTSCHALK dargestelltes Ozon eingeleitet und der amorphe, gelblichweiße Nd. unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt. Nachdem überschüssiges Jod mit Chlf. ausgewaschen ist, bringt man die Substanz in einen Vakuumexsiccator, wo  $H_2SO_4$  das W., Kalistückchen den Joddampf und Paraffinschnitzel das Chlf. aufnehmen. — Um bei der Darst. eine weitergehende Oxydation zu verhindern, läßt man nur die Hälfte des erforderlichen Ozons einwirken. — Das erhaltene Jodoxyd ist ein amorphes Pulver von gelblichweißer Farbe, das bei Zutritt der geringsten Spuren von Luftfeuchtigkeit augenblicklich zu einem beinahe schwarzen Sirup zerfließt. Wegen dieser kaum zu vermeidenden Rk. sehen die meisten Präparate bräunlich aus. Beim Liegen an der Luft zerfließt die Substanz unter Schwarzfärbung, es entweicht während einiger Tage Joddampf, u. schließlich krystallisiert aus dem Rückstand *Jodsäure*, während das erst angezogene W. wieder verdunstet.

Diese Zersetzungsrk. wurde für die Analyse des Körpers verwertet. Ein ständig auftretender Fehlbetrag von 2—3% ist auf hartnäckig festgehaltenes Chlf. zurückzuführen, das selbst bei dreiwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator nicht entweicht. Nach den Analysenergebnissen kann die Formel  $J_2O_3$  für das vorliegende Oxyd nicht aufrecht erhalten werden. Trotz verschiedener Modifikationen bei der Darst. lag die Zus. stets zwischen  $J_4O_9$  und  $J_6O_7$ ; der Mittelwert paßt am besten auf die Formel  $J_4O_6$ . Die Brauchbarkeit der angewandten Analysenmethode wurde nachgewiesen durch Best. der Zus. des an der Luft unveränderlichen Oxyds  $J_2O_4$  (MILLON). — Um sicher zu sein, daß das untersuchte Oxyd dasselbe war, welches s. Z. OGIER erhielt, wurde der Körper auch nach dessen Vorschrift gewonnen durch Einleiten von ozonisiertem  $O_2$  in fein gepulvertes, getrocknetes Jod bei 40—50°. Das so erhaltene Prod. bildet eine gelblichweiße, lockere, amorphe M., deren Farbe durch beigemengtes Jod rötlich erscheint; die Darstellungsweise ist weniger bequem, als diejenige unter Verwendung von Chlf. Durch die Analyse werden Zahlen gefunden, die zwischen  $J_2O_4$  und  $J_4O_6$  liegen.

Mit dem MILLONschen Prod.  $J_2O_4$  ist die Substanz aber sicher nicht identisch, denn sie zeigt genau dieselbe Zerfließlichkeit an feuchter Luft wie das Chloroformmaterial. Nach dem Verf. von OGIER ist es schwer, zu weit gehende Oxydation zu vermeiden; auch ist es schwer, das beigemengte Jod zu entfernen. OGIER mußte bei seiner Darstellungsweise zu hohe Zahlen für Jod finden; daher seine Formel  $J_2O_3$ . Am wahrscheinlichsten wird die Zus. des Einw.-Prod. von  $O_3$  auf J durch die Formel  $J_4O_6$  ausgedrückt. Das Oxyd liefert schon bei 75° etwas Joddampf; zwischen 120 und 130° erfolgt lebhaftes Zers. unter Aufblähen; entwickelt mit Phenol Joddämpfe. In konz.  $H_2SO_4$  löst sich  $J_4O_6$  schon in der Kälte, u. aus der Lsg. krystallisieren gelbe, MILLONsche Sulfate. — Wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit dem Jodacetat von SCHÜTZENBERGER (C. r. d. l'Acad. des sciences

54. 1026) bezeichnen Vf. die Verb.  $J_4O_6$  als *Jodijodat*, als Jodat des dreiwertigen Jods,  $J(JO_3)_3$ . Die Zers. durch W. verläuft nach:



und weiter:  $3J(OH)_3 = 2HJO_3 + HJ + 3H_2O$ . — Die MILLONSche gelbe, wl. u. schwer reagierende Verb.  $J_2O_4$  ist dann als basisches Jodijodat,  $O : J \cdot (JO_3)$ , aufzufassen. Mithin lassen sich die zahlreichen von MILLON und KÄMMERER beschriebenen Jodoxyde und ihre Abkömmlinge auf Salze des dreiwertigen Jods zurückführen. Die Auffassung des Körpers  $J_2O_4$  als Oxyd des vierwertigen Jods,  $JO_2$  (MUIR, S. 174), ist nicht bewiesen. Daß dreiwertiges Jod als Kation Salze bilden kann, erkennt man an vielen organischen Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4093—4100. 6/11. [13/10.] Basel. Univ.-Lab.) JOST.

F. Foerster und Hans Jacoby, *Über die Bildung des Kalkstickstoffs II.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 14. 101; C. 1907. I. 1384, ferner BREDIG, FRÄNKEL und WILKE; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 605; C. 1907. II. 1219.) Der die Stickstoffaufnahme seitens des *Calciumcarbids* begünstigende Einfluß des Calciumchlorids beruht auf der Erweichung der Deckschicht, die die vollständige Aufnahme des Stickstoffs verhindert. Ähnlich wie Calciumchlorid wirkt *Calciumfluorid*, doch erst bei höherer Temp. (800—900°), da der F. des  $CaF_2$  bedeutend höher liegt als der des  $CaCl_2$ . Der maximal zu erreichende Sättigungswert ist, wie eingehende Verss. zeigen, zwischen 1 und 10%  $CaF_2$  von dessen Menge unabhängig. Die Geschwindigkeit der N-Aufnahme ist bei einem Gehalt von 2%  $CaF_2$  am größten. Da die Stickstoffaufnahme stark exotherm erfolgt, so wird bei reichlicherem Zusatz von  $CaF_2$  infolge der Hemmung der Rk. die Selbsterhitzung nicht so groß sein, wie bei Verwendung von  $CaCl_2$ . Auch diese Folgerung wurde durch das Experiment bestätigt und gezeigt, daß sich bei Verwendung geeigneter Mischungsverhältnisse die Reaktionsmasse auf ziemlich konstanter Temp. halten läßt.

Die Verss. erstrecken sich ferner auf die Best. des Cyanidgehaltes, und zwar nach dem FELDSCHE Verf. (Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 46. 561). Der Kalkstickstoff enthält, wie gefunden wurde, stets kleine Mengen von *Calciumcyanid*, aber weniger als 0,1%, was als untere Grenze für eine Giftwrkg. gilt. Der Zusatz von Calciumchlorid oder -fluorid übt auf den Cyanidgehalt keinen Einfluß aus. Schmilzt man Calciumcyanamid mit Alkalichlorid und Kohle, so entstehen reichliche Mengen Cyanid, schmilzt man ihn aber mit Calciumchlorid, so ist die Cyanidausbeute geringfügig. Das Gleichgewicht der Rk.  $R_2N_2C + C = 2RCN$  ist stark nach links verschoben, wenn  $R_2$  ein zweiwertiges Metall ist, dagegen stark nach rechts, wenn R ein einwertiges Alkalimetall ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 820—34. 1/11. [18/9.] Dresden.) SACKUR.

K. Feist, *Über die Carbonate einiger Schwermetalle.* 1. *Basisches Zinkcarbonat.* Es gelingt leicht, reines basisches Zinkcarbonat darzustellen, wenn man kristallisiertes Zinksulfat und kristallisierte Soda in pulverisiertem Zustande u. richtigem Verhältnis (100 g Sulfat und 120 g Soda) innig verreibt u. dann erst W. zugibt. Man erhält so einen schweren, dichten Nd., der sich leicht auswaschen läßt, etwas kohlenäurereicher als das gewöhnliche Prod. ist und etwa der Formel:  $ZnCO_3 + Zn(OH)_2$  entspricht. — 2. *Basisches Kupfercarbonat.* Hier ist das Verf. nicht zu empfehlen, weil es von Zufälligkeiten abhängt. Die Darst. von reinem Kupfercarbonat gelang nur einmal glatt, in den übrigen Fällen enthielt der Nd. stets ein basisches Kupfersulfat, dessen Entfernung größere Schwierigkeiten machte, als die Darst. des Carbonats nach der alten Methode. Das in dem einen Falle erhaltene Carbonat entsprach etwa der Zus.:  $4CuCO_3 + 2Cu(OH)_2 + CuO$ . — 3. *Basisches*

**Bleicarbonat.** Durch Mischen von je 100 g kristallisiertem Bleiacetat oder Bleinitrat u. Soda u. Auswaschen des Prod. mit W. erhält man ein dichtes, schwach basisches Bleicarbonat, welches in seiner Zus. in der Mitte zwischen Bleiweiß und neutralem Bleicarbonat steht. — 4. **Basisches Aluminiumcarbonat.** Aus äquimolekularen Mengen von kristallisiertem Aluminiumsulfat u. Soda entsteht in analoger Weise ein basisches, sulfathaltiges Aluminiumcarbonat. — 5. **Basisches Ferricarbonat.** Durch Verreiben gleicher Teile von kristallisiertem Ferrichlorid,  $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , u. Soda u. Auswaschen der M. mit k. W. entsteht ein dichtes, basisches Ferricarbonat, welches um so kohlenäurereicher ist, je tiefer die Temp. bei der Darstellung gehalten, u. je weniger W. zum Auswaschen verbraucht wird. (Arch. der Pharm. 247. 439—47. 28/10. Breslau u. Marburg. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Wolfram Hashnel, Über das Oxydationspotential des Braunsteins.** Die Best. des Oxydationspotentials von *Mangandioxyd* wurde nach 3 Methoden versucht und zwar: 1. durch Unters. des Gleichgewichtes:



2. durch Beobachtung von Zersetzungsspannungen von Mangansulfatlgg. und 3. durch das Studium der Rk.:  $\text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{HCl}$ .

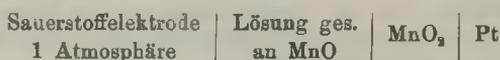
1. Die bezeichnete Rk. macht nur bei einem Jodgehalt, der unterhalb der Sättigungskonzentration von Jod liegt, Halt, wenn die Konzentration der Jodionen außerordentlich klein gehalten wird. Zu diesem Zwecke wurde die Einw. von festem Braunstein auf eine an Silberjodid gesättigte Lsg. von Manganchlorür und verd. Salzsäure untersucht. Nach mehrtägigem Schütteln wurde das abgeschiedene Jod titriert, und mit Hilfe der bekannten Anfangskonzentration und der Löslichkeitsprodd. von Silberjodid und Silberchlorid, die beide als Bodenkörper vorhanden waren, die Gleichgewichtskonstante berechnet. Bei Verwendung von technischem Braunstein wurde auch eine befriedigende Konstanz dieses Wertes erzielt. Beim Schütteln der Lsgg. mit gefällttem Braunstein jedoch und beim Ersatz der Jodionen durch Bromionen (Bodenkörper: Silberbromid) wurden abweichende Werte der scheinbaren Gleichgewichtskonstante gefunden. Es stellte sich nämlich heraus, daß unter Umständen die Oxydation der Jodionen (und der Bromionen) nicht nur zu freiem Jod oder Brom, sondern auch zu Jodat oder Bromat führt, und daß die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Jodat und Jodionen so langsam vor sich geht, daß von der Unters. des definitiven Gleichgewichtes abgesehen werden mußte. (Vgl. SAMMET, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 641; C. 1906. I. 432.) Die Diskussion aller ausgeführten Vers. macht es wahrscheinlich, daß das Normalpotential des Braunsteins höher als 1,22 Volt liegt.

2. Bei den Zersetzungsspannungen diente als Anode eine Platinspitze, als Kathode eine in Kupfersulfatlgg. tauchende Kupferspirale. Die Stromspannungskurve zeigt bei derjenigen Spannung, bei der sich an der Anode ein brauner Nd. bildet, ein scharfes Ansteigen, sinkt dann wieder u. steigt erst wieder bei dem Zersetzungspunkte des Wassers stark an. Aus der Abhängigkeit des ersten Zersetzungspunktes von der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration wurde das Abscheidungspotential des Mangandioxyds aus an  $\text{H}^+$ -Ionen und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen n. Lsg. zu 1,35 Volt gefunden.

3. Leitet man Chlor in eine neutrale Manganchlorürlsg., so erhält man einen braunschwarzen Nd., der in Salzsäurelsg. nicht auftritt. Es wurde versucht, diejenige  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration zu finden, bei der die B. des Nd. gerade ausbleibt. Der Nd. entstand aus einer 0,22-n.  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. bei einem Gehalt von 0,368 Monochloressigsäure u. 0,056 Mol ihres Natriumsalzes. Bei einem Gehalt von 0,379 Mol Säure und 0,045 Mol des Salzes blieb die Lsg. mehrere Tage lang klar. Aus dem Chlorpotential wurde mit Hilfe dieser Angaben das Braunsteinpotential  $< 1,58$

und  $> 1,57$  Volt gefunden. Dieser Wert ist jedoch sicher zu hoch, da die an Chlor gesättigte Manganchlorürlsg. sicherlich nicht das gesamte Mangan als Manganionen enthält. Es scheint daher, daß der nach der zweiten Methode gefundene Wert 1,35 Volt die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 834—42. 1/11. [14/9.] Breslau. Phys. Chem. Abt. des Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

O. Sackur und E. Fritzmann, *Die Löslichkeit des Manganhydroxyds und der Dissoziationsdruck des Mangandioxyds*. Aus dem von HAEHNEL für das Brauneinsteinpotential gefundenen Werte (vgl. vorsteh. Ref.) läßt sich der Dissoziationsdruck  $p$  des Mangandioxyds in Oxydul und Sauerstoff berechnen, wenn die Löslichkeit des Manganoxyduls in W. bekannt ist. Denn die EMK. eines galvanischen Elementes von der Form:



ist ein Maß für die Affinität dieser Dissoziation, u. diese EMK. ist aus den Normalpotentialen des Sauerstoffs u. des MnO<sub>2</sub> zu berechnen, falls die Sättigungskonzentration des MnO bekannt ist. Diese läßt sich nun nicht direkt bestimmen, wohl aber die nur wenig kleinere Löslichkeit des *Manganhydroxyds*. Zur Ausführung dieser Best. wurde, um Oxydation zu verhüten, die Leitfähigkeitsmethode von KOHLRAUSCH mit dem Verf. kombiniert, die Neutralisation von SS. u. Basen aus dem Leitfähigkeitsminimum zu bestimmen. Zu einer verd. Lsg. von Mangansulfat wurden steigende Mengen von Barytwasser zugesetzt. Da bei der Umsetzung die beiden schwer löslichen Stoffe Mn(OH)<sub>2</sub> u. BaSO<sub>4</sub> entstehen, nimmt die Leitfähigkeit ab, bis die zugesetzte Barytlauge nicht mehr vollständig umgesetzt wird. Das Minimum der Leitfähigkeit entspricht also einer Lsg., die gleichzeitig an BaSO<sub>4</sub> u. Mn(OH)<sub>2</sub> gesättigt ist. Aus den bei 18° ausgeführten Versuchen ergab sich die molekulare Sättigungskonzentration des Mn(OH)<sub>2</sub> zu  $2,15 \cdot 10^{-5}$  u. daraus der Dissoziationsdruck des MnO<sub>2</sub> schätzungsweise zu  $6,3 \cdot 10^{-23}$  Atm. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 842 bis 846. 1/11. [August.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. Elster, *Über den gegenwärtigen Stand der Radiumforschung* (Physikalischer Teil.) (Vorgetragen in der gemeinsamen Sitzung beider Hauptgruppen der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Salzburg.) Zusammenfassender Bericht. (Naturw. Rundsch. 24. 545—49. 28/10.; 557—61. 4/11. [23/9.\*] Wolfenbüttel.)

BUGGE.

Albert Laborde, *Über die Kondensation der Radiumemanation*. (Le Radium 6. 289—94. — C. 1909. II. 262.)

BUGGE.

William Duane, *Die Wärmeentwicklung radioaktiver Körper*. (Le Radium 6. 307—10. Oktober. [Juni] Paris. Fac. des Sciences. Lab. CURIE. — C. 1909. II. 336. 503.)

BUGGE.

Lothar Wöhler und F. Martin, *Die Oxydationsstufe dreiwertigen Platins*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: S. 1726.) Der Chloridkomplex des Platins sesquioxyds. Die sich nur in der Hitze vollziehende Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure ist für das Aufsuchen einer Mittelstufe zwischen PtCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> nicht geeignet. Aber auch bei der Oxydation einer k. Lsg. von Kaliumplatinchlorür mit Chlorwasser von 0° erhielt man stets nur die gelben Oktaeder des der Dioxydreihe angehörigen, unl. Tetrachloriddoppelsalzes, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, während die rote Lsg. noch unverändertes Oxydulsalz enthielt. Mit steigendem At.-Gew. der Alkali-komponente wird die Löslichkeit der komplexen Platinsalze geringer. Man erhält bei

Verwendung einer verd. Lsg. von Caesiumplatinchlorür,  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$ , auf Zusatz von k. Chlorwasser eine dunkelgrüne Fällung, die erst bei weiterer Chloreinw. in den gelben Nd. übergeht, den man stets bei Zimmertemp. erhält. Die Lsg. von  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$  gewinnt man aus einer durch Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{SO}_2$  dargestellten Chlorürslg. durch Zugabe von Chlorcaesium, Absaugen und Wiederauflösen der fleischroten Krystallmasse.

Den dunkelgrünen Krystallbrei saugt man schnell unter Eiskühlung ab, wäscht mit k. W. das l. Platinsalz aus und entfernt das W. sofort mit A. und Ä.; zeigt u. Mk. einheitliches Aussehen, dem Caesiumchloroplatinat ähnliche, reguläre Krystalle. — Die Analyse, deren Gang genau beschrieben wird, ergibt einen etwas zu hohen Cl-Gehalt. — Man erhält das dunkelgrüne *Sesquichloriddoppelsalz*,  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ , auch beim Lösen von nassem Sesquioxihydrat in k. HCl bei Ggw. von CsCl; die primär entstehende komplexe Säure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  fällt als unl. Cs-Salz aus und wird dadurch an der Zersetzung gehindert. — Schließlich bildet sich das grüne Salz noch, wenn man die k., wss. Lsg. von Platinesquichlorid,  $\text{PtCl}_6$ , mit CsCl-Lsg. versetzt. — Freie Platinesquichloridchlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , ließ sich nicht gewinnen. Leitet man wenig  $\text{Cl}_2$  in k.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , so kann man durch sofortigen Zusatz von CsCl die gebildete Sesquistufe nachweisen, bevor Zers. eintritt. — Zweckmäßig benennt man nach WERNER: *Tetrachlorplatosäure*,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ ; *Pentachlorplatisäure*,  $\text{H}_2\text{PtCl}_5$ ; *Hexachlorplatesäure*,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , und *Platonsäure*,  $\text{H}_2\text{PtO}_4$ .

Caesiumplatinesquichlorid (Caesiumpentachloroplatinat) zeigt große Neigung, in die beiden Seitenstufen zu zerfallen. Legt man ein feuchtes Präparat unter das Mikroskop, so kann man schon bald doppeltbrechende Stellen erkennen ( $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ ). Beim Erwärmen in W. geht die grüne Farbe sofort in die gelbe des unl. Tetrachloridkomplexes über, während die Lsg. durch Chlorürdoppelsalz gelbrot wird. — Sonnenlicht bewirkt sofortige Umlagerung in die zwei Seitenstufen; die Herst. des Sesquisalzes muß daher auch im Dunkeln oder bei Abendlicht geschehen. Im direkten Sonnenlicht färbt sich die oberste Schicht sofort braun, schließlich verschwindet die grüne Farbe ganz. — Ähnlich verhält sich das Sesquichloriddoppelsalz beim Erhitzen, indem die charakteristische Farbe unter Spaltung in die zwei extremen Oxydationsstufen verschwindet. Haltbar ist das Cs-Pt-Sesquichlorid daher nur im Dunkeln im trockenen Zustand und nicht unbegrenzt lange.

Beständigkeit der Verbb. in der Sesquioxidreihe. Während das wasserfreie Sesquioxyd freiwillig zerfällt, ist das Hydrat an sich durchaus beständig; auch beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine sd. Suspension bleibt es im Sauerstoffgehalt unverändert. Anders sind die Verhältnisse bei den Cl-Verbb. der Sesquistufe. Tetrachlorid hat einen Chlordruck von 1 Atm. bei  $275^\circ$ , Trichlorid erst bei einer um  $100^\circ$  höheren Temp., während Dichlorid im Chlorstrom sich erst bei Rotglut zers. Demnach liegt die Dissoziationsdrucktemperaturkurve des Trichlorids etwas tiefer als die des Tetrachlorids, aber wesentlich höher als die des Platinchlorürs. — Beim Lösen des Trichlorids in W. erleidet die Beständigkeit keine auffallende Änderung; das Hydratationsprod.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  steht, wie das Sesquichlorid, zwischen der entsprechenden Verb. der Dioxidreihe,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ , und der Dichlorplatosäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_5\text{O}$ . Sie spaltet sich also nicht in diese ihr nächststehenden Stufen u. muß sich daher aus ihnen bilden, wie auch der Vers. zeigt. Reduziert man  $\text{PtCl}_4$  in W. mit  $\text{SO}_2$ , so entsteht aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$  das Chlorürhydrat, welches mit hinzugefügtem Tetrachlorid die Sesquistufe bildet, nachweisbar durch grüne Fällung mit CsCl. Bei der Reduktion des  $\text{PtCl}_4$  in W. entsteht gleichfalls zuerst dreiwertiges Pt. — Eine Umkehrung dieser Beziehungen tritt ein durch Komplexbildung mit HCl oder Alkalichlorid. Im Gegensatz zum freien Chlorid zeigt der Sesquichloridkomplex  $\text{PtCl}_6$  spontanen, leichten Zerfall;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ist nur vorübergehend beständig, das K- und Rb-Salz unzugänglich, und nur das wl. Cs-Salz läßt sich bei gewissen Vor-

sichtsmaßregeln gewinnen. — Die leichte Umkehrbarkeit der energetischen Beziehungen durch Prozesse, die von geringer Energieänderung begleitet sind, wie Komplexbildung oder Hydratation, ist verständlich, da man es mit Verbb. eines Edelmetalles zu tun hat, bei dem die B. von Oxyd und Chlorid selbst mit so geringem Energieumsatz verknüpft ist, daß durch die scheinbar unbedeutenden Vorgänge der Hydratation oder Komplexbildung weitgehende Verschiebungen bis zu Umkehrungen im Verhältnis ihrer Beständigkeit stattfinden können. Ähnliche Änderungen sind auch bei anderen Edelmetallen anzutreffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4100—8. 6/11. [18/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

**A. Gutbier, Über Hexachloroirideate.** Man erhält die Alkalihexachloroirideate entweder aus dem Na-Salz und Fällen mit den betreffenden Alkalichloriden oder besser durch direkte Synthese aus Iridechlorid und Alkalichlorid, im letzten Falle schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus h. verd. HCl, in die man zweckmäßig während des Erkaltes einige Blasen von Cl einleitet, analysenrein. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man die Doppelsalze als dunkelrote Pulver, die äußerst fein verteilt sind, aus h. Lsgg. dagegen als tiefschwarz bis grünlichschwarz gefärbte, lebhaft lichtbrechende Krystalle; fein zerrieben stellen sie alle tiefrote Pulver dar; sie sind in k. W. langsam l., schneller in h., in k. 10%ig. HCl wl.; zll. in sd. HCl, unl. in A.; die konz. Lsgg. sind tiefbraunrot und werden beim Verdünnen mit W. rein gelb. Mit Ausnahme des  $\text{NH}_4$ -Salzes halten sie alle äußerst hartnäckig Spuren von W. zurück, das sie erst beim Erhitzen bis auf die Zersetzungstemp. abgeben. — Im Anschluß an diese Verss. wurden Doppelsalze des Iridechlorids mit Chlorhydraten von organischen Basen dargestellt; sie scheiden sich beim Vermischen der gel. Komponenten als gefärbte, stark lichtbrechende Krystalle aus, die das Licht mit roter Farbe durchlassen, aus h. 10%ig. HCl umkrystallisiert werden können und beim Zerreiben rotgefärbte Pulver liefern; sie sind in W. schon bei gewöhnlicher Temp. l. zu rotbraun gefärbten Fl., die beim Verdünnen gelb werden; desgleichen in 10%ig. HCl; swl. in absol., auch sd. A., doch färben wenige Tropfen Wasser oder HCl denselben gelb. Analysiert wurden die Verbb. nach der früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 23; C. 1905. II. 1315) beschriebenen Methode, nur ließen Vf. das reduzierte Ir im sauerstofffreien  $\text{CO}_2$ -Strome abkühlen. — Krystallographisch wurden die Verbb. von H. LENK untersucht.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von F. Lindner.) *Iridechlorid*,  $\text{IrCl}_4$ , B. (vgl. VAUQUELIN, Ann. Chim. et Phys. 90. 260. [1814.]; RIMBACH u. KORTEN, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 406; C. 1907. I. 940) am besten durch Leiten von Cl über ein schwach glühendes Gemenge von Ir, das von HERAEUS in besonderer Weise gereinigt worden war, u. KCl oder NaCl, Lösen des Reaktionsprod. in W., Sättigen mit Cl, Vermischen mit einer konz. wss. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Zers. des  $\text{NH}_4$ -Salzes in möglichst wenig k. W. durch Cl bei 4° und Abdest. des W. u. der überschüssigen HCl bei 35—40° und 12—15 mm Druck; es bildet eine tiefbraune, glänzende, krystallinische M., zerfließt an der Luft zu einer bromähnlichen, schweren Fl., ist l. in mäßig verd. HCl unter B. einer ziemlich schweren, tiefbraunroten Fl., die bei der Verdünnung mit viel W. gelb wird. — *Ammoniumhexachloroirideat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , u. *Kaliumhexachloroirideat*,  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ , tiefschwarzrote, reguläre Oktaeder. — *Rubidiumhexachloroirideat*,  $\text{Rb}_2\text{IrCl}_6$ , grünlichschwarze, reguläre Oktaeder. — *Caesiumhexachloroirideat*,  $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$ , tiefbraunrote bis grünlichschwarze, reguläre Oktaeder.

*Monomethylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_2\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = (\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2)_2\text{IrCl}_6$ , dunkelrotbraun gefärbte, glitzernde hexagonale Platten u. Tafeln. — *Dimethylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{IrCl}_6$ , verfilzte, rotbraune, rhombische Nadeln; u. Mk. Spieß. — *Trimethylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} =$

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{IrCl}_6$ , rotgefärbte, rhombische Tafeln. — *Monoäthylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2\text{IrCl}_6$ , dunkelrotbraune, hexagonale Krystalle; erscheint in größeren Aggregaten in Form von Blättchen. — *Diäthylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2\text{IrCl}_6$ , rote, rhombische Platten. — *Triäthylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{IrCl}_6$ , dunkelrote, rhombische, spießähnliche Krystalle, aus verd. Lsgg. größere Aggregate rotbrauner Blättchen. — *Propylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_6\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2\text{IrCl}_6$ , fast schwarze Krystalle, u. Mk. dicke Spieße, bezw. dünne, übereinander gelagerte Nadeln, die dem regulären System angehören. — *Isopropylammoniumhexachloroirideat*, dicke, rotbraune Spieße, bezw. dünne, kreuzweise übereinanderliegende Nadeln, monoklin. — *Dipropylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{IrCl}_6$ , braunrote, monokline Krystalle. — *Butylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2\text{IrCl}_6$ , braunrote, rhombische Tafeln und Platten. — *Isobutylammoniumhexachloroirideat*, rotbraune, große Blättchen, aus stark verd. Lsgg. breite Nadeln und derbe Spieße, wahrscheinlich rhombisch.

*Äthylendiammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]_2\text{IrCl}_6$ , und *Propylendiammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]_2\text{IrCl}_6$ , fastschwarze, rhombische Platten. — *Pyridiniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}]_2\text{IrCl}_6$ , lange u. breite braunrote, monokline Nadeln. —  *$\alpha$ -Picoliniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{H}]_2\text{IrCl}_6$ , rote, dicke Spieße und breite Nadeln. — *Chinoliniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{H}]_2\text{IrCl}_6$ , zarte, rotbraune, monokline Nadeln. — *Benzylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{IrCl}_6$ , rote bis braunrote, rhombische Nadelchen. — *Dibenzylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}]_2\text{IrCl}_6$ , braunrote, rhombische Nadeln. — *Benzyläthylammoniumhexachloroirideat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ir} = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}]_2\text{IrCl}_6$ , rotbraune, rhombische Nadeln oder Spieße. (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 304—14. ARRHENIUS-Festschrift. [Februar.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

BUSCH.

A. Gutbier und M. RieB, *Über Iridium*. Im Anschluß an die Unteres. über Hexachloroirideate (vgl. das vorstehende Referat) berichten Vff. in vorliegender Mitteilung über Vers., Hexabromoirideate darzustellen. — Zunächst wurden zusammen mit F. Lindner die Angaben von BIRNBAUM (LIEBIGS Ann. 133. 161. [1865]) bestätigt, daß Ir und Br sich nicht zu einer l. Verb. vereinigen lassen, andererseits Ir und NaBr durch Glühen im Br-Strome nur spurenweise in wasserlösliche Form zu bringen ist. — Vff. haben deshalb versucht, *Iridebromid*,  $\text{IrBr}_4$ , darzustellen. Frisch gefälltes Hydroxyd (vgl. WÖHLER und WITZMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 323; C. 1908. I. 1526) löst sich in h. HBr zu einer blauen Fl. auf, die das Bromid in Form von  $\text{H}_2\text{IrBr}_6$  enthält. Bei fortgesetztem, schwachem Erwärmen, schneller beim Kochen wird sie zunächst blauviolett, spaltet dann Br ab u. färbt sich dabei grünlich, dieselbe Zers. erfährt die Lsg. beim Einengen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. im Vakuum, so daß eine Isolierung des Bromids nicht gelingt. Dieselbe Lsg. des Bromids erhält man aus einer Lsg. von  $\text{IrCl}_4$  mit konz. HBr, wenn man sie mehrmals mit konz., etwas Br enthaltender HBr auf dem Wasserbade abrauchen läßt, den Rückstand mit h., verd. HBr aufnimmt, während des Erkaltes auf die klare Fl. Bromdampf fließen läßt und das überschüssige Br bei gewöhnlicher Temp. entfernt. — Alkalibromidlsgg. scheiden aus dieser Lsg. die entsprechenden Hexabromoirideate in reinem Zustande aus. Einfacher erhält man letztere, wenn man konz. Alkalibromidlsgg. bei Wasserbadtemp. mit  $\text{IrCl}_4$ -Lsg. vermischt; die sich beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle werden zweckmäßig in der Weise gereinigt, daß man sie in h., verd. HBr löst und auf das Filtrat beim Erkalten Bromdampf fließen läßt. — Läßt man andererseits die kalt gesättigte Lsg. des Alkalibromids zu einer mit verd. HCl angesetzten Lsg. von  $\text{IrCl}_4$  bei gewöhnlicher Temp. zutropfen, so ent-

stehen zunächst *Hexachloroirideate*, die sich mit den im vorstehenden Ref. beschriebenen als identisch erwiesen. Löst man diese in h., verd. HBr auf und läßt auf das Filtrat während des Erkaltes Bromdampf fließen, erhält man wieder reine Hexabromoirideate.

Die nach den verschiedenen Verf. dargestellten Bromosalze stellen tiefblauschwarz gefärbte glänzende Krystalle dar, die beim Zerreiben dunkelblaue Pulver liefern u. in W. mit blauer Farbe l. sind. Die bei gewöhnlicher Temp. beständigen wss. Lsgg. zers. sich in der Wärme teilweise unter Abspaltung von Br; Ggw. von HBr erhöht die Haltbarkeit dieser Fll.; im allgemeinen sind die Bromosalze leichter l. als die entsprechenden Chloroverbb. Die Hexabromoirideate sind, abgesehen von minimalen Spuren von Feuchtigkeit, die sie hartnäckig zurückhalten, wasserfrei; an der Luft beständig, werden sie schon beim gelinden Erwärmen unter Entw. von Bromdämpfen zers. und ähneln sehr den Hexabromopalladeaten und -rutheneaten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 690; C. 1907. I. 870).

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil) Die krystallographischen Angaben stammen von LENK. A. Hexachloroirideate. Dieselben sind schon in vorstehendem Referat beschrieben worden. — B. Hexabromoirideate. *Ammoniumhexabromoirideat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ , gut ausgebildete Oktaeder. — *Kaliumhexabromoirideat*,  $\text{K}_2\text{IrBr}_6$ , Oktaeder und durch Oktaederchen abgestumpfte Würfel; beim freiwilligen Verdunsten aus der Br enthaltenden Lsg. in verd. HBr wurden gut ausgebildete, an den geraden Enden manchmal Domen- u. Pyramidenflächen zeigende, gerade auslöschende und zuweilen Einschlüsse von kleinen opaken Oktaederchen aufweisenden rhombischen Prismen erhalten. — *Rubidiumhexabromoirideat*,  $\text{Rb}_2\text{IrBr}_6$ , reguläre Oktaeder und Würfel. — *Caesiumhexabromoirideat*,  $\text{Cs}_2\text{IrBr}_6$ , Oktaeder, die tafelig nach einer Oktaederfläche entwickelt und vielfach etwas verzerrt sind, daneben vereinzelt Würfel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3905 bis 3912. 23/10. [August.] Erlangen. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

## Organische Chemie.

J. Novák, *Über die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Acetylen*. Beim Erhitzen von Mg im Acetylenstrom entsteht *Magnesiumcarbid*, das mit W. Acetylen liefert, und ein anderer Körper, der mit W. Allylen liefert, und entweder *Magnesiumallylid* oder ein zweites, bisher nicht untersuchtes Magnesiumcarbid darstellt. — Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der B. und Identifizierung der beiden Zersetzungsgase. — Nachdem die Temp. des in einem Natronglasrohr erhitzten Mg ca. 450° erreicht hat, beginnt die Zers. des Acetylens, die mit steigender Temp. zunimmt, so daß sich das Mg unter Erglühen mit dem C u. möglicherweise auch mit dem H des Acetylens verbindet. Die Reaktionsprodd. werden durch Einschütten in W., wobei sich eine große Wärmemenge entwickelt, zersetzt. — Zur *Trennung des Acetylens vom Allylen* wurde das Gasgemisch durch 3 Waschflaschen mit einer Lsg. von 20 g Cuprochlorid in 60 cem einer 40%ig. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 80 cem Ammoniak (D. 0,910) geleitet (vgl. BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [4] 9. 423); dabei fällt das Acetylen als *Cuproacetylenid* aus; die aus der letzten Waschflasche austretenden Gase, die mit einer ammoniakal., durch Hydroxylamin entfärbten Kupfernitratlsg. zeisiggelbe Ndd. gaben, wurden durch eine ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. durchgeleitet, wobei ein Nd. von *Silberallylenid*,  $\text{AgC}_3\text{H}_3$ , u. Mk. weiße, verfilzte Nadeln, entstand; auch die vom Cuproacetylenid abfiltrierte Lsg. gab beim Erhitzen viel ganz reines Allylen ab.

$\alpha$ -Jodallylen,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{J} = \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{J}$ , B. aus in W. aufgeschlämmtem Silberallylenid u. Jodjodkaliumlsg.; Fl., Kp.<sub>767</sub> 110,2° (korr.). Durch weitere Einw. von

J wird es in das  $\alpha$ -Jodallylenjodid,  $C_6H_5J_2 = CH_2 \cdot CJ : CJ_2$ , übergeführt; weiße Nadeln, aus A., F. 64°. — Durch Absorption mit konz.  $H_2SO_4$  u. nachherige Dest. mit W. wurde das Allylen dann noch in Aceton und Mesitylen und letzteres mit rauch.  $HNO_3 + 2$  Tln. konz.  $H_2SO_4$  in Trinitromesitylen, farblose Nadeln, F. 230°, übergeführt. — Das Acetylen wurde durch die Explosivität von Cupro- u. Silberacetylenid, sowie durch die Darst. von Dijodacetylen,  $CJ : CJ$ , widerlich riechende, farblose Nadeln, aus PAe., F. 74°, identifiziert. — Das Mengenverhältnis des durch Zers. erhaltenen Acetylens u. Allylens ist bei den einzelnen Reaktionsprodd. sehr veränderlich und wahrscheinlich von bestimmten Versuchsbedingungen abhängig; aber immer ist die Menge des entstehenden Allylens so groß, daß man diese Methode mit Vorteil zu seiner Darst. verwenden kann. — Auch durch Einw. von verschiedenen Alkoholen, KW-stoffen und durch Erhitzen von Holzkohle mit metallischem Mg erhält man Prodd., die von W. unter Entw. von Acetylen und Allylen zers. werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4209—13. 6/11. [23/10.] Prag. Böhm. Univ. Organ. Lab. von BOH. RAYMAN.) BUSCH.

H. Staudinger und J. Kubinsky, Über Ketene. 12. Mitteilung: Zur Darstellung des Ketens. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4461; C. 1909. I. 353.) Nach den Unterss. von STAUDINGER und KLEVER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 594; C. 1908. I. 1260) wird das Keten bei der Einw. von Zinkspänen auf Bromacetylbromid in Ä.- oder Essigesterlsg., nicht aber auf Chloracetylchlorid erhalten. Um festzustellen, ob das Cl-Atom der  $CH_2Cl$ - oder das der  $COCl$ -Gruppe die geringe Reaktionsfähigkeit der letzteren Verb. verursacht, wurden die vier Säurehalogenide: Bromacetylbromid, Bromacetylchlorid, Chloracetylbromid und Chloracetylchlorid, in Ä.- oder Essigesterlsg. in ihrem Verhalten gegen Zn verglichen. Nur das Bromacetylbromid gab größere Ausbeuten an Keten (7—13%), Bromacetylchlorid viel geringere (3—4%); die beiden letzten Verb. lieferten gar kein Keten. Die Verss. zeigen einmal die größere Reaktionsfähigkeit der Br-Verb. im Gegensatz zur Cl-Verb. und dann die feste Bindung des Cl in der  $CH_2Cl$ -Gruppe. — Eine Lsg. von je 50 g des betreffenden Säurehalogenids in 250 ccm Ä. oder 200 ccm Essigester wird allmählich zu Zinkspänen (50 g) hinzugegeben und das Keten mit dem Lösungsmittel abdestilliert. — Der Eintritt der Rk. wird durch Zugabe eines Tropfens W. oder durch Verwendung von Zn erleichtert, auf das zuvor etwas Diphenylchloroessigsäurechlorid eingewirkt hat. — Da infolge einer nachträglichen Nebenrk. bei obiger Rk. Halogenwasserstoff entsteht, der sich mit dem überdestillierten Keten zu Acetylchlorid, bezw. -bromid verbindet, so wird die Best. des Ketens als Acetanilid in der Weise ausgeführt, daß das Keten in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und dann durch schwaches Erwärmen und Durchleiten von trockenem H in eine mit Anilin beschickte Vorlage übergetrieben wird, wobei die Säurehalogeniddämpfe durch einen dazwischen geschalteten Kühler zurückgehalten werden. — Von anderen Metallen wirkt Ag schwach, Mg in Ä. oder Essigester heftig auf das Bromacetylbromid ein; die Gesamtausbeute an Keten ist in diesem Falle groß, jedoch entstehen am Schluß der Rk. so große Mengen Halogenwasserstoff, daß sich kein Keten isolieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4213—15. 9/11. [15/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

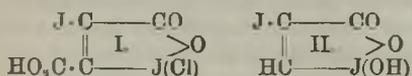
Johannes Thiele, Über aliphatische Verbindungen des mehrwertigen Jods. I. Jodidchloride und Jodosverbindungen aus Chlorjodfumar säure von Johannes Thiele und Willi Peter. (Vgl. Vorläufige Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2843; C. 1905. II. 1229) Die Bedingung für die Existenzfähigkeit der Jodidchloride die man aus das Jod an der Äthylenbindung enthaltenden Jodiden erhält, ist in der aromat. und aliphat. Reihe dieselbe, nämlich größere Haftenergie des Jods, die

bei Annahme der KEKULÉschen Benzolformel auf dieselbe Ursache zurückgeführt wird, die in der Fettreihe wirksam ist, nämlich auf den eigentümlichen Charakter der Doppelbindungen (vergl. LIEBIGS Ann. 306. 126; C. 99. II. 38); einfache Jodidchloride dagegen, wie  $\text{CH}_3 \cdot \text{JCl}_2$  (vgl. Abhandlung V.) sind im Gegensatz dazu nur in sehr tiefen Temp. existenzfähig.

Aus dem experimentellen Teil ist folgendes nachzutragen: *Jodfumarsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{J}$  =  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CJ} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gelbe Prismen, aus Ä. F. 193—194° (Zers.) unter vorhergehendem Sintern; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Chlf. und in KW-stoffen; wird von Permanganat in Soda rasch angegriffen. — *Dimethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{J}$ , B. durch 4-stdg. Kochen der S. mit Methylalkohol und Schwefelsäure, auch bei Ggw. von etwas J; gelbe Prismen, aus PAe., F. 52—52,5°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in PAe. und Lg.; durch Verseifung mit konz. HCl wird die ursprüngliche S. zurückgebildet; gibt durch Cl in Chlf. bei 0° kein Jodidchlorid. — *Jodmaleinsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{J}$ , B. aus Jodfumarsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade u. Behandlung des Reaktionsprod. mit Eis; fast weiße Prismen, aus Ä. + Lg., F. 153—154°; reagiert mit sodaalkal. Permanganatlg. langsamer als die Jodfumarsäure. — *Chlorjodfumarsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{JCl}$  =  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CCl} : \text{CJ} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ll. in W., A., Ä., Aceton und Eg., unl. in Lg., Chlf.

*Chlorfumarsäurejodosochlorid* macht aus Jodiden und Bromiden J und Br frei. Es gibt beim Erwärmen mit wenig Eg. auf dem Wasserbade das *Chloracrylsäurejodosochlorid*,  $\text{C}_3\text{HO}_3\text{Cl}_2\text{J}$ , das aber unreiner ist als das mittels k. A. erhaltene Prod. und früher (l. c.) irrtümlich als Jodosoacetat beschrieben wurde. — *Jodosochloracrylsäure*, B. aus Chloracrylsäurejodosochlorid durch Kochen mit W.; swl. in k. W. — *α-Chlor-β-jodacrylsäure*, B. aus Chlorfumarsäurejodosochlorid durch A. in der Hitze oder aus Chloracrylsäurejodosochlorid oder Jodosochloracrylsäure durch Reduktion mit schwefliger S. Durch Cl in Chlf. geht sie leicht wieder in ihr Jodosochlorid über. Sie ist verschieden von der von STOLZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 538) aus Chlorjod und Propiolsäure erhaltenen Chlorjodacrylsäure; letztere nimmt ebenfalls Cl auf, das entstehende Jodidchlorid oder Jodosochlorid zers. sich bei ca. 95°, die daraus durch h. W. zu erhaltende Jodososäure ist löslicher als die oben erwähnte. — *Chlorjodbernsteinsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{JCl}$  =  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , B. aus Maleinsäure und Chlorjod unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch 12 bis 24-stdg. Kochen in Ä.; farblose Schuppen, aus Ä., F. 164—166° unter vorhergehendem Sintern; mit Cl gibt die S. kein Jodidchlorid, sondern wird zers.

II. *Abkömmlinge der Dijodfumarsäure mit mehrwertigem Jod* (von Willi Peter). Nur das eine Jodatome derselben ist befähigt, Chlor anzulagern analog dem Methylenjodid (vgl. Abhandlung V.) und dem Dijodäthylen (vgl. Abhandlung III.). — *Dijodfumarsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{J}_2$  =  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , B. aus Acetylendicarbonsäure u. J in Chlf. bei 100° im Rohr (ca. 10 Stdn.), fast weiße, harte, drusige Krystalle, aus Ä.-Toluol, erleidet bei 200° geringe Zers., ist bei 250° trotz starker Zers. noch

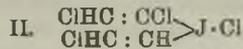
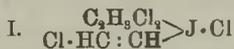


nicht geschm.; l. in W., A., Ä., Eg., unl. in Bzl., Chlf., Lg. — Gibt in wss. Lsg. beim Einleiten von Cl unter Eiskühlung *Jodfumarsäurejodosochlorid* (I.); grüngelbliche Nadelchen, zers. sich bei 117°; gibt bei der

Reduktion mit schwefliger S. Dijodfumarsäure zurück, beim Eintragen in sd. W. unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und einem typischen Geruch *Jodosojodacrylsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{J}_2$  (II.); farblose Kryställchen, aus W., F. 169—170°; macht aus KJ Jod frei; wird durch wss., schweflige S. in die bekannte *α,β-Dijodacrylsäure* (vgl. BRÜCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4120; C. 92. I. 280), aus Ä.-Lg., F. 104°, umgewandelt.

III. *Abkömmlinge des Äthylens mit drei- und fünfwertigem Jod* (von Johannes

**Thiele und Hermann Haakh.** *Dijodäthylen* und *Chlorjodäthylen* lassen sich sehr leicht in Monojodidchloride verwandeln; aus dem beständigeren Jodidchloridchloräthylen konnte Jodosochloräthylen und Jodochloräthylen dargestellt werden. Aus einem Gemisch der letzten beiden Verbb. konnte durch Silberoxyd oder Alkali eine Jodoniumbase, das Bischlorvinyljodoniumhydroxyd nicht erhalten werden. — Da WILLGERODT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2111; C. 95. II. 756 etc.) aus Phenyljodidchlorid durch Umsetzung mit Acetylsilberchlorid nach seiner Ansicht Dichloräthylphenyljodoniumchlorid erhalten hat, indem sich einerseits Acetenylphenyljodoniumchlorid bildet, andererseits HCl und Jodosobenzol und sich 2 Mol. HCl zum Acetenylphenyljodoniumchlorid addieren, hätten Vff. bei der Einw. von Jodidchloridchloräthylen auf Acetylsilberchlorid Dichloräthylchlorvinyljodoniumchlorid I. erwarten sollen; es entstand aber vielmehr Dichlorvinylchlorvinyl-



jodoniumchlorid (II.), es wurden also nicht 2HCl sondern 2Cl addiert. Eine Nachprüfung und die Elementaranalyse ergab, daß auch WILLGERODT ein Dichlorvinylphenyljodoniumchlorid erhalten hatte, u. ebenso sind wohl alle anderen als Dichloräthyljodoniumverbb. beschriebenen Körper Dichlorvinylverbb. — Zwischen den Salzen der Dichlorvinylchlorvinyljodoniumbase u. denen der Diphenyljodoniumbase besteht eine weitgehende Übereinstimmung. Die freie Dichlorvinylchlorvinyljodoniumbase konnte nicht gewonnen werden, da die Salze durch NaOH leicht zers. werden (vgl. Abhandlung IV.).

**Experimenteller Teil.** *Jodidchloridjodäthylen*,  $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{J}$ , B. aus Dijodäthylen in Chlf. u. Cl-Gas in Kältemischung; citronengelbe Nadeln, Zersetzungspunkt ca. 37°; ist aber leicht zersetzlich und läßt sich nicht aufbewahren; gibt mit k., 20%ig. Sodalsg. *Jodosojodäthylen*,  $\text{O} : \text{J} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{J}$ , gelblich weißer, amorpher, sehr zersetzlicher Körper, verpufft bei ca. 62°. — Die B. von *Chlorjodäthylen*, durch Einleiten von Acetylen in eine Lsg. von Chlorjod in 4 Vol. rauch. HCl (vgl. PLIMPTON, Journ. Chem. Soc. London 41. 392) kann sehr beschleunigt werden, wenn man auf der Maschine schüttelt, Kp.<sub>760</sub>, 119°; beim Einleiten von Cl unter Kühlung oder Versetzen seiner Lsg. in PAe. mit Cl in  $\text{CCl}_4$  entsteht *Jodidchloridchloräthylen*,  $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{Cl}$ , citronengelbe Nadeln, F. 75°, bezw. 77°; zl. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Eg., etwas l. in W.; ist unter PAe. oder trocken in dünner Schicht tagelang haltbar, riecht aber immer etwas nach Cl; macht aus KJ sofort Jod frei. — Löst man wenig J in Chlorjodäthylen u. kühlt mit fester  $\text{CO}_2$ , so scheiden sich braune, goldglänzende Krystalle aus, die wohl das Trijodid,  $\text{J}_3 \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{Cl}$ , darstellen.

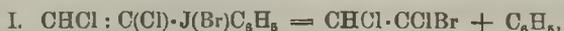
*Jodosochloräthylen*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OClJ} = \text{O} : \text{J} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{Cl}$ , B. aus Jodidchloridchloräthylen und 20%ig. Sodalsg. im Überschuß (mit NaOH wird das Jodidchlorid weitergehend zers., indem Chlorjodäthylen neben geringen Mengen stechend riechender u. die Augen stark angreifender Körper entsteht); amorpher, blaßgelber Körper vom typischen Jodosogeruch; Knallpunkt ca. 63° beim nicht allzu langsamen Erhitzen, zers. sich leicht unter Dunkelfärbung; läßt sich im Exsiccator nicht unzern. trocknen; macht aus angesäuertes KJ-Lsg. die äquivalente Menge J frei; ist eine zweisäurige Base und daher l. in SS. unter Salzbildung; etwas l. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln. — *Acetat*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{ClJ} = (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{J} \cdot \text{HC} : \text{CHCl}$ , farblose Blättchen, F. 96°, spaltet über 108° Essigsäure ab; nach kurzer Zeit tritt Gelbfärbung und Geruch nach Essigsäure auf; färbt sich im Exsiccator bald rötlich, die Färbung verschwindet aber beim Öffnen desselben durch die Luftfeuchtigkeit; ll. in W., die Lsg. reagiert sauer; macht aus KJ-Lsg. die äquivalente Menge J frei. — *Chromat*: gelber Nd. aus der Lsg. des Acetats in Eg. + Chromsäure in Eg., zersetzt sich sehr leicht. — *Jodochloräthylen*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{ClJ} = \text{Cl} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{JO}_2$ ,

B. aus Jodosochloräthylen beim Eintragen in W. bei 72—75°; rein weiße Krystalle, die bei 135° oder durch Schlag, auch schon durch Reibung auf dem Tonteller mit der größten Heftigkeit explodieren, bisweilen auch ohne äußere Veranlassung, wenn es nicht ganz trocken ist; völlig trocken ist es dagegen haltbar; zll. in h. W., wl. in Eg., unl. in den meisten organ. Lösungsmitteln; gibt mit HCl unter Entw. von Cl Jodidchloridchloräthylen vom F. 77°; aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entbindet es O, aus HJ J. Verhält sich im Exsiccator wie das Jodosoacetat (s. o.); die k., wss. Lsg. des rot gewordenen Jodkörpers reagiert sauer u. entwickelt mit Soda stürmisch CO<sub>2</sub>; beim Auflösen in W. ist Jodsäure entstanden. Durch NaOH oder Erhitzen mit W. wird das Jodochloräthylen in Acetylen, HCl u. Jodsäure gespalten nach der Gleichung: Cl·CH : CH·JO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HCl + HJO<sub>2</sub>.

*Salze der Dichlorvinylchlorvinyljodoniumbase.* Chlorid, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>J)Cl, B. aus Jodidchloridchloräthylen durch Verreiben mit Acetylsilberchlorid (vgl. WILLGERODT l. c.) und Silbernitrat unter W. und Einengen des neutral reagierenden Filtrats unter vermindertem Druck bei 40—50°; kurze, weiße, haltbare Nadeln, verflüchtigt sich bei 207° unter Zers.; wl. in A., ll. in h. W. mit neutraler Rk. Die wss. Lsg. gibt ein wl. Chromat und Pikrat, durch Schwefelammonium fällt ein gelbes Sulfid; H<sub>2</sub>S gibt auch in der mit Natriumacetat versetzten Lsg. keinen Nd. Golddoppelsalz, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>J)Cl·AuCl<sub>3</sub>, goldgelbe Nadeln, aus W., F. 111° (Zers.), l. in A. Platinsalz, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>J·Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, braunrote Krystallkörnchen, F. 93—94° (Zers.), ist löslicher als das Goldsalz. — Bromid, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>J)Br, weiße Flocken, aus dem Chlorid mit HBr oder Bromiden, ist bei ca. 200° unter Zers. flüchtig; etwas l. in Holzgeist, wl. in Weingeist, h. W., unl. in sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus den Elementaranalysen ergibt sich ohne Zweifel, daß es sich um die Vinylverb. handelt. — Jodid, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>J)<sub>2</sub>J, gelbe Flocken, aus der Lsg. des Chlorids + KJ, F. 97° (Zers.); wird durch Waschen mit Eg., Chlf., Ä. fast rein weiß, wird aber bald wieder gelb; l. in A., wl. in h. W.; ist leicht zersetzlich. — *Salze der Dichlorvinylphenyljodoniumbase*, B. nach WILLGERODT (l. c.). Chlorid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>J·Cl, farblose Nadeln, F. 174° (Zers.). — Bromid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>J·Br, weiße, wl. Flocken, aus der Lsg. des Chlorids + HBr, Zersetzungspunkt 163°.

*Acetyljodid* konnte nicht in ein Jodidchlorid übergeführt werden; man erhält es rein aus Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit trockenem roten P und J auf dem Wasserbade am Rückfußkühler und Dest. im Vakuum; farblose Fl., Kp. 108°; Kp.<sub>50</sub> 35,8°, raucht stark an der Luft, bräunt sich bald, ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *Benzoyljodid* läßt sich durch Erwärmen von KJ mit Benzoylchlorid nach LIEBIG und WÖHLER (LIEBIGS Ann. 3. 249) nicht darstellen und dürfte bis jetzt noch nicht erhalten worden sein; eine durch J verunreinigte Benzoesäure hat die von LIEBIG und WÖHLER angegebenen Eigenschaften.

IV. Die Zersetzung aliphatischer und fettaromatischer Jodoniumverbindungen (von Johannes Thiele und Anna Umhoff). Dichlorvinylphenyljodoniumbromid wird beim Erhitzen auf 180° nach der Gleichung I. zers.; aus dem Zersetzungsprod. wurde durch Behandeln mit Cl in PAe. Phenyljodidchlorid erhalten. — Bei dem Vers., aus dem Bromid die Jodoniumbase durch Einw. von k. verd. NaOH in Freiheit zu setzen, trat heftige Zers. ein nach der Gleichung II. Das Chloracetylen

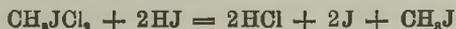


wurde als Chloracetylentetrabromid, F. 33°, nachgewiesen, das Jodbenzol durch Überführung in Phenyljodidchlorid und die HClO dadurch, daß die alkal. Zersetzungsflüssigkeit, nachdem alle organischen Substanzen mit Dampf übergetrieben waren, aus angesäuertem KJ Lsg. Jod frei machte. — Dichlorvinylchlorvinyljodoniumbromid wird bei 180° in analoger Weise wie die Phenylverb. zers.; die Zersetzungs-

flüssigkeit gab mit Cl ein Jodidchlorid vom F. 60°, also wohl  $\text{ClHC} : \text{CH} \cdot \text{JCl}_2$ . Auch die Zers. mit NaOH erfolgte analog der Gleichung II.

V. Über einfache Alkyljodidchloride (von Johannes Thiele und Willi Peter). Diese Jodidchloride sind zum größten Teil schon früher (vgl. die in Abhandlung I zitierte vorläufige Mitteilung) beschrieben worden. — Vff. sind der Ansicht, daß die Verdrängung von J durch Cl, mindestens in der organischen Chemie, keine direkte Substitution ist, sondern über die Jodidchloride hinweggeht.

Aus dem experimentellen Teil ist folgendes nachzutragen: Zur Filtration der zersetzlichen Körper diente ein mit Kohlensäure Äther umgebener Vorstoß, in dem eine kleine Siebplatte und eine Filterscheibe lag; als Handhabe diente ein durch beide hindurchgehender Platindraht; auf den Vorstoß setzt man während des Absaugens mittels eines Stopfens einen Trichter, der auf einer Siebplatte eine Schicht fester Kohlensäure enthält, um die eingesaugte Luft zu kühlen und zu trocknen (vergl. HEMPEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2997; C. 99. I. 95). — Methyljodidchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{JCl}_2$ , gibt beim Erwärmen über den Zersetzungspunkt (—28°) Chlormethyl und Chlorjod, desgleichen beim Eintragen in W. oder HJ; beim Eintragen in HJ bei —60° dagegen tritt Zers. nach der Gleichung:



ein. — Äthyljodidchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{JCl}_2$ , schwach gelblich, zers. sich bei —36°. — Methylenjodidchlorid,  $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{JCl}_2$ , B. aus Methylenjodid in  $\text{CCl}_4 + \text{PAe.}$  und Cl bei —40°; gelbe Flocken, zers. sich bei —11½°. — Daß auch Äthyljodidchlorid bei tiefer Temp. darstellbar ist, ist deswegen von Interesse, weil es zeigt, daß Cl sich an J leichter anlagert, als selbst an eine Äthylenbindung (vgl. auch das Verhalten von Chlorjodäthylen, Abhandlung III). — Methyljodidbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{JBr}_2$ , B. aus  $\text{CH}_3\text{J}$  in PAe. (Kp. 25—40°) + Br in PAe. unter Kühlung mit einem  $\text{CO}_2$ -Ä.-Gemisch; stark glänzende, orangegelbe Blättchen, zers. sich bei ca. —45°. — Jodbenzol gibt mit Br in PAe. anscheinend Phenyljodidbromid. — Versetzt man eine sehr verd. violette Lsg. von J in PAe. mit so wenig Jodmethyl, Jodbenzol etc., daß die Farbe nicht in Braun umschlägt, und kühlt dann stark ab, so wird die Fl. braun, um beim Erwärmen wieder violett zu werden; da die PAe.-Lsg. ohne Jodid ihre Farbe in der Kälte nicht ändert, so muß bei tiefer Temp. eine Rk. zwischen Jodiden und J eintreten. Löst man J in überschüssigem  $\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ , so krystallisiert in  $\text{CO}_2$ -Ä. eine braune, goldglänzende Substanz, offenbar ein Trijodid  $\text{R} \cdot \text{JJ}_2$ , aus, das sich in höherer Temp. durch Abcheidung von J schwärzt. (LIEBIGS Ann. 369. 119—56. 10/10. Straßburg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Frédéric Reverdin, Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols (Fortsetzung). (Mit A. de Luc.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1523; C. 1909. I. 1809.) Diejenigen Derivate des p-Aminophenols, die gleichzeitig u. wechselweise die Radikale  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  das eine Mal an OH, das andere Mal an  $\text{NH}_2$  gebunden haben, werden auf ihr Verhalten bei der Nitrierung untersucht. — N-p-Toluolsulfonylaminophenoxy-O-essigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)^2$ . Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, p-Aminophenoxyessigsäure u. Na-Acetat in sd. A. Prismatische Blättchen, F. ca. 187°, ll. in A. u. Essigsäure. — Äthylester. Aus p-Toluolsulfonylchlorid u. p-Aminophenoxyessigsäure in sd. A. Blättchen. F. 90°; wird durch h. Sodalsg. verseift. — O-p-Toluolsulfonyloxyphenylamino-N-essigsäure, O-p-Toluolsulfosäureester des p-Oxyphenylglycins,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})^2$ . Beim Erhitzen von p-Oxyphenylglycin mit p-Toluolsulfosäurechlorid u. NaOH. Nadeln aus sehr verd. A. oder W., F. ca. 161°, ll. in A. u. Essigsäure, l. in h. Bzl., wl. in Lg. — Äthylester. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 205°. — Der Ester geht beim Digerieren mit k. Sodalsg. in den Äthyl-

ester der *p*-Oxyphenylaminoessigsäure über; Blättchen, F. 79°; l. in A. u. h. W., bräunt sich an der Luft. — *N*-Benzoyl-*p*-aminophenoxyessigsäure,  $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)^2$ . Aus *p*-Aminophenoxyessigsäure, Benzoylchlorid u. Na-Acetat in W. Schwach violett gefärbte Blättchen (aus 50%ig. Essigsäure), F. ca 197°, l. in h. A. u. Essigsäure, wl. oder unl. in Bzl. u. Lg. — *O*-Benzoyl-*p*-oxyphenylglycin, *O*-Benzoyl-*p*-oxyphenylamino-*N*-essigsäure,  $C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^2$ . Aus *p*-Oxyphenylglycin in 15%ig.  $NaHCO_3$ -Lsg. mittels Benzoylchlorid. Blättchen oder prismatische Krystalle, schm. zwischen 165—171°. — Wenn man an Stelle von Bicarbonat NaOH oder Soda verwendet, oder wenn man in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat arbeitet, erhält man als Nebenprod., bisweilen auch als Hauptprod., Dibenzoyl- u. Monobenzoylamino-phenol, indem das Radikal  $CH_2 \cdot CO_2H$  des *p*-Oxyphenylglycins durch  $CO \cdot C_6H_5$  verdrängt wird (vgl. TINGLE WILLIAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 51; C. 1907. I. 806).

Nitrierung der *N*-*p*-Toluolsulfonylamino-phenoxy-*O*-essigsäure. Mit  $HNO_3$  von D. 1,4 u. 1,52, sowie mit  $HNO_3$  von D. 1,52 in Eg. entstehen ölige oder harsige Prodd. Mit  $HNO_3$  von D. 1,4 in Eg.-Lsg. entsteht bei allmählichem Erwärmen auf 50° die 3-Nitro-4-*p*-toluolsulfonylamino-phenoxy-1-essigsäure,  $C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)^2$ . Hellgelbe prismatische Nadeln aus Bzl., citronengelbe platte Nadeln aus Eg., F. 158°. — Die S. gibt bei der Verseifung mit konz.  $H_2SO_4$  die 3-Nitro-4-aminophenoxy-1-essigsäure,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^2$ . Braune Nadeln, F. 185°, gibt bei der Reduktion ein *o*-Diamin. — Ba-Salz. Orange-farbene Nadeln. — Beim Nitrieren bei niedriger Temp. in Acetanhydrid mittels  $HNO_3$  (D. 1,52) oder bei höherer Temp. mittels  $HNO_3$  (D. 1,4) entsteht in geringer Menge die gleiche Mononitroverb. Beim Nitrieren in konz.  $H_2SO_4$  mittels  $HNO_3$  + konz.  $H_2SO_4$  werden unter teilweiser Zers. l. Prodd. erhalten.

Nitrierung der *O*-Toluolsulfonyl-*p*-oxyphenylamino-*N*-essigsäure. Mit  $HNO_3$  von D. 1,4 entsteht bei 60—70° das Dinitroderivat,  $C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Fast farblose Nadeln, F. 222° (Zers.), ll. in A. und Essigsäure. — Diese Verb. gibt bei der Verseifung ein Dinitro-*p*-oxyphenylglycin, das vielleicht die Zus.  $C_6H_3(OH)(NO_2)_2(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^2$  hat. Schwarzbraune Nadeln oder Blättchen, F. ca. 176—177° (Zers.); l. in NaOH mit rotvioletter Farbe. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit alkoh. KOH blau u. scheidet ein K-Salz aus. — Bei der Nitrierung mit  $HNO_3$  von D. 1,52 (Temp. 20—30°) entsteht eine Trinitroverb.,  $C_6H_2(NO_2)_3(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , die bei der Verseifung das oben erwähnte Dinitro-*p*-oxyphenylglycin gibt. Nadeln aus A., F. ca. 194°. — Bei der Nitrierung in essigsaurer Lsg. oder in Acetanhydrid mittels  $HNO_3$  von D. 1,4 oder 1,52 (Temp. 20—30°) wird das Dinitroderivat (F. 222°) erhalten. Bei der Nitrierung in konz.  $H_2SO_4$  mittels  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$  tritt B. von l. Prodd. unter teilweiser Zers. ein.

Nitrierung der *N*-Benzoyl-*p*-aminophenoxy-*O*-essigsäure. Die S. gibt mit  $HNO_3$  von D. 1,4 bei 30—40° das Mononitroderivat,  $C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)^2$ . Citronengelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 176—177°, l. in w. A. u. w. Essigsäure; gibt bei der Verseifung die 3-Nitro-4-aminophenoxyessigsäure. Dieselbe Mononitroverb. entsteht beim Nitrieren der S. in Eg. mittels  $HNO_3$  von D. 1,4 bei ca. 40—50° oder mittels  $HNO_3$  von D. 1,52 bei 20—30° oder mit der schwächeren S. in Ggw. von Acetanhydrid bei 10—20°. — Bei der Nitrierung der S. in konz.  $H_2SO_4$  mittels  $H_2SO_4$  +  $HNO_3$  entsteht die *N*-Nitrobenzoyl 2,5-dinitro-4-aminophenoxy-1-essigsäure,  $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(NO_2)_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)^2$ . Citronengelbe Nadeln, F. 206°; gibt bei der Verseifung die 2,5-Dinitro-4-aminophenoxyessigsäure. — Bei der Nitrierung in Acetanhydrid mittels  $HNO_3$  von D. 1,52 bei 0—10° erhält man ein nicht krystallisierendes Prod., das bei der Verseifung eine Dinitroaminophenoxyessigsäure liefert. Die letztere krystallisiert in gelbbraunen Schuppen vom F. 176°, ist vielleicht das noch fehlende Isomere von der ange-

gebenen Zus. und hat die Formel:  $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^4(NO_2)_2^{2,0}(NH_2)^4$ . Das entsprechende unverseifte Prod. dürfte eine Trinitroverb. sein, welche die dritte Nitrogruppe in dem Benzoylradikal enthält. Das ursprüngliche Reaktionsprod. ist bei der Nitrierung unter den zuletzt angegebenen Bedingungen ebenso wie bei der mittels der stärkeren S. in Abwesenheit von Acetanhydrid ein schwer trennbares Gemisch von mehr oder weniger nitrierten isomeren Verb.

Nitrierung der O-Benzoyl-p-oxyphenylamino-N-essigsäure. Bei der Einw. von  $HNO_3$  von D. 1,4 unter Kühlung entsteht eine Verb., die aus verd. A. in citronengelben Nadeln vom F. ca.  $189^\circ$  krystallisiert u. bei der Verseifung das oben erwähnte Dinitro-p-oxyphenylglycin (F.  $176-177^\circ$ ) gibt. Mit  $HNO_3$  von D. 1,52, sowie in Eg.-Lsg. oder in Ggw. von Acetanhydrid konnten definierbare Verb. nicht erhalten werden. Bei der Einw. von  $HNO_3$  in konz.  $H_2SO_4$  entstehen Gemische von zweifach oder dreifach nitrierten SS., unter denen als Hauptprod. eine O-Nitrobenzoyl-3,5(?)-dinitrooxyphenylamino-N-essigsäure sich vorfindet. — Der Vf. stellt die hauptsächlichsten Resultate seiner Unterss. über die Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols kurz zusammen, worauf hier verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4109—18. 9/11. [1/10.] Genf. Lab. f. organ. Chemie.)

SCHMIDT.

Richard Willstätter und Stefan Dorogi, *Über Anilinschwarz. III. XX. Mitteilung über Chinoid.* (II, bzw. XIX. vgl. S. 276.) Ihrer Erwartung gemäß (vgl. S. 278) kamen die Vff. nun von dem am wenigsten oxydierten Farbstoff, dem Bichromatschwarz, zu einem H-ärmeren, vierfach chinoiden u. zu O-haltigem Anilinschwarz. Der am wenigsten oxydierte Farbstoff ist als Base blau, in Salzform grün, wird mit schwefeliger S. hellgrün; er geht durch Oxydation schrittweise in tiefschwarzes Anilinschwarz über, das durch schweflige S. nicht vergrünt wird. Diese Variationen erklären die auf der Faser erzeugten Sorten von Anilinschwarz und die Vorgänge bei ihrer B. Verschieden von der Auffassung der Vff. sind die Annahmen von A. G. GREEN für die Stufen des Anilinschwarz (Vortrag vor dem VII. Internat. Kongreß f. angewandte Chemie London). Die Darlegungen von BUCHERER (S. 1223) zu Gunsten der Azinformel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3412; C. 1907. II. 1426) erklären nicht, wie aus einem so formulierten Körper bei der Oxydation fast quantitativ Chinon entstehen soll.

Die Stufen von Anilinschwarz. I. Dreifach chinoides Anilinschwarz,  $C_{18}H_{16}N_8$ . Entsteht außer bei Einw. von Bichromat auf einen Überschuß von Anilinslg. auch mit Chlorat und mit Persulfat beim Arbeiten mit nur einem Teil des theoretisch erforderlichen O in der Kälte.

II. Vierfach chinoides Anilinschwarz,  $C_{18}H_{14}N_8$  (A.); entsteht beim Nachoxydieren der I. Stufe, z. B. mit  $H_2O_2$ ; ein vierter Kern geht dabei in den chinoiden Zustand über; zeigt noch dasselbe Verhalten bei der Oxydation und Hydrolyse wie I., verhält sich aber anders gegen HCl-Gas. Läßt man den in einer HCl-Atmosphäre von den Basen locker gebundenen HCl im Vakuum über KOH wegdissoziieren, so hält die dreifach chinoiden Substanz vier, die nachoxydierte nur etwa  $2\frac{1}{2}$  Mol. HCl zurück. Aus dem Salz wird durch  $NH_3$ -Gas das dreifach chinoiden Schwarz unverändert wieder hergestellt, das vierfach chinoiden hat aber 1 Mol. HCl im Kern addiert (vgl. das Verhalten des doppelt chinoiden Imins  $C_{24}H_{18}N_4$  gegen HCl; WILLSTÄTTER, MOORE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2682; C. 1907. II. 393) und liefert mit  $NH_3$  eine Anilinschwarzbase, die 1 Atom kerngebundenes Cl enthält. Das vierfach chinoiden Schwarz kann aus Anilin direkt erhalten werden, wenn überschüssige, langsam wirkende Oxydationsmittel zur Anwendung kommen, z. B. nach GREEN (DRPP. 204 514. 208 518; C. 1909. I. 111. 1365), ferner mit Chlorsäure, die im Gegensatz zur Chromsäure auch im Überschuß das Schwarz über die B. der vierfach chinoiden Stufe hinaus nicht verändert. Vierfach chinoides

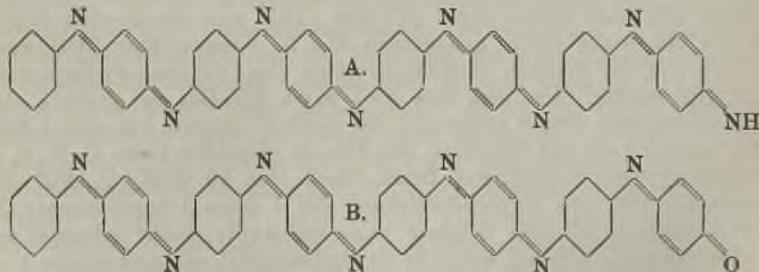
Schwarz ist auch das *Polymerisationschwarz* von WILLSTÄTTER u. MOORE, das beim Erhitzen des doppelt chinoiden roten Imins  $C_{24}H_{13}N_4$  der Emeraldinreihe mit W. im Einschmelzrohr entsteht; da es nicht Formel  $C_{48}H_{26}N_8$ , sondern  $C_{48}H_{24}N_8$  hat, wird bei seiner B. wahrscheinlich H abgespalten. Diese Arten von oxydiertem Schwarz sind identisch, und überall zeigt sich, daß wegen der fast quantitativen Oxydation zu Chinon nur p-Kondensationen im Molekül existieren, daß wegen der Abspaltung von einem Achtel des N als  $NH_3$  das Molekül nur zu  $C_{48}$  kondensiert ist und daß wegen der Addition von 4,5% HCl an den Kern ein reaktionsfähiger vierter chinoider Kern vorhanden ist.

III. und IV. Hydrolysiertes dreifach und vierfach chinoides Anilinschwarz. Die Hydrolyse von Anilinschwarz erfolgt langsam schon beim Kochen mit verd. S., aber auch beim Erhitzen in Einschmelzröhren auf  $200^\circ$  wird nicht mehr als die endständige Iminogruppe angegriffen. Das hydrolysierte dreifach chinoides Schwarz,  $C_{48}H_{26}ON_7$ , gibt bei der Nachbehandlung mit  $H_2O_2$  das hydrolysierte vierfach chinoides von der Formel  $C_{48}H_{26}ON_7$  (B.), das auch aus nachoxydiertem Schwarz II durch Hydrolyse gewonnen wird. Das hydrolysierte vierfach chinoides Prod. ist das vollkommenste von den verschiedenen Anilinschwarzen, es zeigt keinen Unterschied zwischen Base und Salz, ist in beiden Formen mattschwarz u. verrät auch beim Behandeln mit  $SO_2$  keine Änderung.

Einen Vergleich dieser Stufen zeigt nachstehende Tabelle:

Anilinschwarz	Formel	Base	Salze	Base mit $SO_2$	Lsg. in konz. $H_2SO_4$
Dreifach chinoid	$C_{48}H_{26}N_8$	dunkelblau	grün	wird hellgrün	rötlich violett
Vierfach chinoid	$C_{48}H_{24}N_8$	blauschwarz	dunkelgrün	sehr dunkelgrün	violett, mehr blautichig
Hydrolysiert dreifach chinoid	$C_{48}H_{26}ON_7$	blautichig mattschwarz	grünlich-schwarz	grünlich-schwarz	
Hydrolysiert vierfach chinoid	$C_{48}H_{26}ON_7$	mattschwarz	mattschwarz	bleibt schwarz	

Leichter als durch Hydrolyse mit Mineralsäure spaltet sich die Iminogruppe durch k., überschüssige starke Oxydationsmittel ab. Man kann Oxydieren und Nachoxydieren in einer Operation ausführen; je mehr O angewendet wird, desto mehr überwiegt das hydrolysierte Schwarz, mit  $1\frac{3}{4}$  Atomen O in Form von Überschwefelsäure wird fast reines hydrolysiertes vierfach chinoides Schwarz gebildet, denn es spaltet bei eintägigen Erhitzen mit  $H_2SO_4$  fast kein  $NH_3$  ab und addiert 1 Mol. HCl im Kern.



Emeraldin. Die Vf. legen dar, für welche Prodd. der Name *Emeraldin* angewendet wurde. WILLSTÄTTER und MOORE haben auf Vorschlag von CARO

mit diesem Namen das blaue Imin  $C_{24}H_{18}N_4$  bezeichnet, das aus Phenylchinondiimin bei der Polymerisation entsteht. Das historische Emeraldin, welches nach englischen Patenten von 1860 durch Aufdrucken von Anilinsalz u. Chlorat als Grün erzeugt und durch ein alkal. Bad in ein Blau, *Azurin*, übergeführt wurde, enthält als Hauptbestandteil das reine, dreifach chinoide Anilinschwarz.

Die technische Erzeugung von Anilinschwarz. Die ersten Verss. der Oxydation von Anilin auf der Faser lieferten das dreifach chinoide Anilinschwarz. Das Einbadschwarz ist im wesentlichen vierfach chinoider Farbstoff (es ist vergrünlich). Die Bedeutung der Nachbehandlung in der Wärme, der Mehrbadverff. und der Dämpfprozesse, überhaupt der technischen Prozesse, welche gutes unvergrünliches Schwarz liefern, liegt in der Hydrolyse der endständigen Iminogruppe. — Die B. von Schwarz auf der Faser erfolgt mit zwei verschiedenen chemischen Prozessen: 1. Anilin wird durch Oxydation direkt in eine Verb. der Reihe  $C_{48}$  verwandelt, an welcher noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden (Oxydation bei Ggw. von Mineralsäure), 2. Aminodiphenylamin wird zu Verb. der Reihe  $C_{34}$  oxydiert, zum blauen und roten Imin von WILLSTÄTTER und MOORE, dann wird die Polymerisation dieser Zwischenprodd. zum Schwarz ausgeführt. Auch die Oxydation von Anilin bei Ggw. von Wein- oder Milchsäure statt Mineralsäuren nimmt diesen Verlauf.

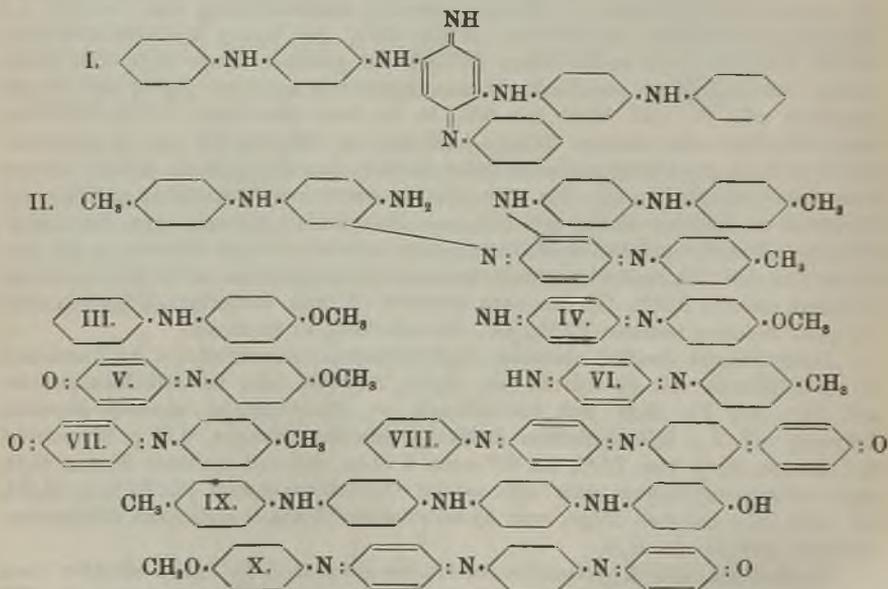
Experimenteller Teil. *Dreifach chinoides Anilinschwarz*; zur Darst. versetzt man die Lsg. von 46,5 g Anilin in 1600 ccm 25%ig.  $H_2SO_4$  unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 72 g gepulvertem Ammoniumpersulfat in kleinen Portionen während ca. 20 Minuten (Persulfatschwarz). Chloratschwarz; man versetzt 25,9 g Anilinsalz in 300 ccm W. mit 2,5 g  $KClO_3$  und 0,03 g vanadinsaurem Ammonium und isoliert die Abscheidung nach 6 Stdn.; die Base enthält nur eine Spur Cl. Das Persulfatschwarz ist das aschenärmste. Trocknung vgl. S. 279; wurde im absoluten Vakuum bei  $100^\circ$  zu Ende geführt. Eigenschaften: vgl. obenstehende Tabelle. — *Vierfach chinoides Anilinschwarz*; man erwärmt 5 g Bichromatschwarzbase mit 50 ccm 7,5%ig.  $H_2O_2$  und 0,25 g Eisenvitriol 6 Stdn. auf  $60^\circ$  und läßt nach nochmaligem Zufügen der gleichen Menge  $H_2O_2$  über Nacht stehen; zur Befreiung von Fe kocht man wiederholt mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  aus, wäscht gründlich mit W. und führt mit  $NH_3$  in die freie Base über. — Darstellung nach GREEN; man versetzt 25,9 g Anilinsalz in 300 ccm W. mit 10 g Kupfervitriol und 0,5 g p-Phenylendiamin, bläst 30 Stdn. lang Luft durch, kocht 5–6 mal kurz mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  aus, bis sich die S. nur schwach rotviolett anfärbt, und behandelt in üblicher Weise mit  $NH_3$ . — Darstellung nach der Vanadin-Chlorat-Methode (KAYSER-GUYARD); man versetzt 25,9 g Anilinsalz in 300 ccm W. mit 13 g  $KClO_3$  u. 0,04 g vanadinsaurem Ammonium; das nach 6 Stdn. isolierte Präparat enthielt 0,21% Cl, das nach weiteren 22 Stdn. isolierte 1,39%, das nach ein paar Wochen isolierte 2,69% Cl. Ist schwierig zu trocknen.

*Hydrolysiertes dreifach chinoides Anilinschwarz*; man erhitzt 3 g Anilinschwarz in zwei Röhren mit 60 ccm 17%ig.  $H_2SO_4$  12 Stdn. lang im Schüttelschießofen auf  $200^\circ$ ; die Fl. färbt sich rötlichbraun. — *Hydrolysiertes vierfach chinoides Schwarz*; aus 2 g hydrolysiertem dreifach chinoidem Schwarz, 0,15 g Eisenvitriol und 25 ccm  $H_2O_2$  von 7,5% bei  $60^\circ$  nach 6 Stdn. und mit weiteren 25 ccm  $H_2O_2$  nach eintägigem Stehen; oder man erhitzt Oxydationsschwarz mit 17%ig.  $H_2SO_4$  auf  $200^\circ$  wie bei der Darst. von hydrolysiertem dreifach chinoidem Oxydationsschwarz; enthält viel  $H_2O$ .

Verhalten der Anilinschwarzstufen gegen HCl. (Vgl. darüber auch den theoretischen Teil.) Für die *Best. der Gasabsorptionen* verwenden die Vff. flache *Wägegläser mit Helm*, in welchem Einleitungsrohr und fast capillar ausgezogenes Ableitungsrohr angebracht sind, beide mit geschliffenen Stopfen ver-

schließbar. — Dreifach chinoides Anilinschwarz nimmt fast die Hälfte seines Gewichts an HCl auf (9–10 Äquivalente), hydrolysiertes Schwarz absorbiert gegen 7, Oxydationsschwarz 7 bis über 8, hydrolysiertes Oxydationsschwarz 8 Mol. HCl. — Oxydation zu Benzochinon. Nach der Methode mit PbO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert (vgl. S. 277), geben die sämtlichen Prodd. 90–93,4% der Theorie Chinon, während Bichromatschwarz 93–95,5% ergab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4118–35. 6/11. [16/10.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums Zürich.) BLOCH.

Richard Willstätter und Heinrich Kubli, *Über die Polymerisation von Chinondiiminen*. (XXI. Mitteilung über Chinoide; XX. vgl. vorstehend. Referat.) Um für das dimolekulare Imin, das Emeraldin, das durch *Kondensation von Phenylchinondiimin* entsteht (WILLSTÄTTER, MOORE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2665; C. 1907. II. 393), die Art der Kondensation zu bestimmen, haben die Vff. die Polymerisation bei Phenylchinondiimin mit besetzter p-Stelle untersucht, nämlich beim *Chinontolyldiimin* (I.) und beim *Chinonanisyldiimin* (II.). Bei ihnen ist die Farbe gegenüber dem Phenylchinondiimin vertieft, die Salze des Tolylderivats geben rote, die des Anisylderivats violette Lsgg. Die Kondensation erfolgt bei ihnen schwerer als bei der Phenylverb., führt aber nicht zu einem Emeraldin, sondern, z. B. bei Einw. von HCl auf die methylalkoh. Lsg. der Imine, glatt nur bei Ggw. des entsprechenden Aminodiphenylamins, zu trimolekularen Iminen, die rot und weniger intensiv gefärbt sind als das Emeraldin und von Mineralsäuren nicht zu Benzochinon hydrolysiert, beim Erhitzen mit W. nicht zum Schwarz kondensiert werden. Ein gleichartiges Trimeres entsteht, emeraldinfrei, auch aus Phenylchinondiimin bei Einw. von HCl auf das Imin u. viel Aminodiphenylamin in alkoh. Lsg. Die Rk. stellt wahrscheinlich eine Kondensation des Imins mit zugehörigem Amin dar; das Kondensationsprod., eine Leukoverb., wirkt auf weiteres Imin reduzierend, so daß das Amin im ursprünglichen Betrage regeneriert wird.



Die Konstitution dieser polymeren Imine ergibt sich aus der Menge des bei der Oxydation gebildeten Benzochinons. Mit Chromsäure tritt auch beim Emeraldin

nicht quantitativ Oxydation zu Chinon ein (vgl. WILLSTATTER, DOROGI, S. 277), sondern nur zu  $\frac{9}{4}$ . Man darf aber daraus allein nicht auf die Anilinochinonformel (vgl. C. 1907. II. 394) schließen, denn  $PbO_2 + H_2SO_4$  liefert 94% der theoretisch möglichen Chinonausbeute. Dagegen gibt das Trimere bei der quantitativen Oxydation nur mit 5 von den 6 Arylen Benzochinon. Emeraldin enthält also nur p-Verknüpfungen, im trimären Imin ist 1 Kern o-substituiert. Die Konstitution des letzteren ist I. Auch den Trimeren den p-substituierten Phenylchinondiimine sind anilinochinonartige Formeln zuzuschreiben, aber sie sind nicht streng analog der Verb. I., sondern unsymmetrisch konstituiert gemäß II., denn das Tolylderivat liefert bei der Oxydation nicht mit zwei von seinen 6 Benzolresten Chinon, sondern nur mit einem einzigen, welches demnach allein frei von o-Substitution ist.

Experimenteller Teil. *p*-Phenylanisidin,  $C_{13}H_{11}ON$  (III.); aus 92,5 g *p*-Oxydiphenylamin (Kp.<sub>13</sub> 215—216° uncorr.), gelöst in 170 ccm Methylalkohol, mit 70 g Dimethylsulfat, dann mit 200 ccm 20%ig. KOH unter gelinder Kühlung im Laufe einer Stunde, so daß die Rk. stets alkal. bleibt; man verd. mit W.; dünne, glänzende Prismen (aus Holzgeist), F. 105° (korr.), Kp.<sub>13</sub> 195°; sl. in h. organischen Solvenzien; 1 g löst sich in 2,5 ccm sd. A., in 50 ccm bei 0°; swl. in h. verd. SS. — Nitrosamin,  $C_{12}H_{11}O_2N_2$ , in alkoh. Lsg. mit  $NaNO_2$  u. HCl; hellgelbe Prismen, F. 83°; ll. in k. Ä. u. Bzl., zwl. in Methylalkohol, wl. in Lg.; gibt (20 g) in äth. Lsg. (200 ccm) mit 80 ccm konz. alkoh. HCl über Nacht des Chlorhydrat (Krystalle) des *p*-Nitroso-*p*-phenylanisidins,  $C_{13}H_{11}O_2N_2 = NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$ ; stahlblauglänzende, in der Darchsicht olivgrüne bis braune Prismen (aus Holzgeist), F. 165° (korr.); zwl. in k. A., Ä. u. Bzl., swl. in Lg.; die alkoh. Lsg. ist braungelb, die benzolische grüngelb; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelblauer Farbe; gibt mit alkoh. Schwefelammonium *p*-Aminophenylanisidin,  $C_{13}H_{14}ON_2$  (Kp.<sub>13</sub> 238°). Dieses gibt (4 g), gel. in 100 ccm trockenem Ä., und mit  $Ag_2O$  (aus 16 g  $AgNO_3$ ) und  $Na_2SO_4$  1 Stde. geschüttelt, Chinon-*p*-anisylidin,  $C_{13}H_{13}ON_2$  (IV.); glänzende, flache, zu Rosetten vereinigte, goldgelbe Prismen (aus trockenem Gasolin), F. 71—72°; ruft auf der Haut Violettschwarzfärbung hervor; ll. in k. Ä., A., Bzl. u. Chlf., zll. in sd. Lg. und PAe.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine dunkelblaue Lsg., beim Kochen mit verd. S. Benzochinon; wl. in W. mit orangegelber Farbe, läßt sich aus der frischen Lsg. aussalzen; gibt beim Verreiben mit W. ein Hydrat,  $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2O$ , das heller ist als das Imin selbst, ähnlich krystallisiert und bei 49° schm. Läßt man die wss. Lsg. des Diimins über Nacht stehen, so bildet sich Monoimin, Chinon-*p*-anisylmonoimin,  $C_{12}H_{11}O_2N$  (V.); hellbraune, grünlich schillernde, rhombenförmige Tafeln (aus Gasolin), F. 84°; sl. mit braunroter Farbe in A., Ä., Bzl., ll. in PAe.; färbt konz.  $H_2SO_4$  dunkelblau.

Chinon-*p*-tolylidin,  $C_{13}H_{12}N_2$  (VI.); aus *p*-Aminophenyl-*p*-tolylamin mit  $Ag_2O$  wie bei der Anisylverb.; bläulich glänzende, braune Krystalle (aus Ä.), Drusen bräunlichgelber Prismen (aus trockenem Bzl.), F. 114°; ll. in k. A., Ä. und Aceton, zwl. in Lg., wl. in k. W.; die Lsgg. sind gelbbraun; konz.  $H_2SO_4$  löst mit roter Farbe, auch in wss. Lsg. tritt mit  $H_2SO_4$  Rotfärbung ein; wird beim Schütteln mit warmem W. (1 g mit 300 ccm) leicht hydrolysiert zu Chinon-*p*-tolylmonoimin,  $C_{12}H_{11}ON$  (VII.); hellrotbraune, vierseitige Prismen (aus Gasolin), F. 83—83,5°; ll. in Alkoholen, Ä., Bzl., Eg. und h. Lg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bläulichroter Farbe, die rasch in Braunrot umschlägt; beim Verdünnen entsteht eine gelbe Lsg., die beim Kochen unter B. von Chinon entfärbt wird; gibt mit  $SnCl_2$  *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin.

Iminalsalze. Chinonanisylidinbischlorhydrat,  $C_{13}H_{13}ON_2 \cdot 2HCl$ ; entsteht in äth. Lsg. mit äth. HCl; rotbraune Flocken; ll. in W. mit blauvioletter Farbe, dunkelblau l. in A., Aceton u. Chlf.; mit konz. S. verschwindet die Färbung; die Lsgg. zersetzen sich rasch; wird an der Luft, langsam auch im Exsiccator dunkelbraun

und unl. — *Chinontolyldiiminbischlorhydrat*,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ ; in äth. Lsg. mit überschüssiger HCl; grünliche Fällung, gibt trocken ein rotbraunes Pulver; mit unzureichenden Mengen HCl ( $\frac{1}{2}$  Mol.) entsteht das *Monochlorhydrat*,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl$ , in rotbraunen Flocken; beide Salze sind rot (safraninähnlich) l. in W., A. u. Aceton. — Auf der B. solcher Iminsalze beruhen die *Farbenrkk. der p-Semidine* (JACOBSON, LIEBIGS Ann. 287. 97. 135; C. 95. II. 715). Diese charakteristischen Färbungen der Salze sind holochinoid, die Färbungen sind nicht intensiv, die Lsgg. tingieren nicht. Die Färbungen sind den Iminen selbst eigen, bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  entstehen quantitativ die verschiedenen Aminodiphenylamine. Sowohl bei dieser Reduktion als bei der Oxydation der Amine läßt sich die B. merichinoider Verbb. beobachten. Bei der Reduktion des Chinontolyldiimins geht die rote Farbe zuerst in Blau über, dann tritt Entfärbung ein, umgekehrt wird Aminophenylanisidinsalz mit wenig Oxydationsmittel blau, mit mehr violett, die Tolyverb. zuerst blau, dann rot.

Polymerisation der arylierten Chinondiimine. *Trimeres Phenylchinondiimin*,  $C_{96}H_{90}N_6$  (I.); entsteht ziemlich rein bei der Einw. von HCl auf das Gemisch von Phenylchinondiimin mit überschüssigen p-Aminodiphenylamin; grün glänzende, braune Blättchen (aus Naphthalin), rhombenförmige, oft spindelförmig gerundete, oft zu Schwanzschwanzwillingen verwachsene Täfelchen (aus Xylol mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallxylol, das sehr fest gebunden ist); F. 212—213° (217—218° korr.), wird beim Schm. zum Teil unl.; zll. in Aceton, Anilin u. Bzl., l. in h. Ä., Bzl. und Chlf. mit etwas braunstichig roter Farbe, unl. in Lg.; l. in Eg. u. Bzl. mit blauer Farbe, in konz.  $H_2SO_4$  rötlichbraun, bei gelindem Erwärmen tiefblau; wird von  $SnCl_2$  zur Leukobase reduziert, mit  $PbO_2$  in ein braunes Prod. verwandelt. —  $C_{96}H_{90}N_6 \cdot HCl$ ; aus der äth. Lsg. und sehr verd. HCl; blaues Pulver; l. in A. u. Aceton mit blauer Farbe; entsteht auch aus dem Bischlorhydrat,  $C_{96}H_{90}N_6 \cdot 2HCl$  (dargestellt mit  $\frac{2}{1}$ -n. HCl; grünes Pulver, l. blaugrün in A. u. Aceton) beim Trocknen in der Wärme. — *Trimeres Tolychinondiimin*,  $C_{96}H_{98}N_6$  (II.); man vermischt die konz. äth. Lsg. (20 ccm) des Imins aus 7 g Aminophenyltoluidin mit der Lsg. von 14 g des Amins in 70 ccm Holzgeist und trägt unter Kühlung 70 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. HCl ein; kupferig glänzende, hellrotbraune Prismen (aus Chlf. + PAe. oder Bzl.), F. 182—183° (187° korr.); gibt carminrote Lsgg.; ll. in k. Bzl., Chlf. und Aceton, zwl. in h. Ä. u. A., fast unl. in PAe.; die Lsg. in Eg. ist blau, die in k. m-Kresol blau, in h. rot, in konz.  $H_2SO_4$  braunviolett, nach einigem Erwärmen blau. Die Leukobase ist leicht oxydierbar. Die Oxydation des Polymerisationsprod. in Bzl. mit  $PbO_2$  gibt ein braunes Prod., das sich wieder zum roten Imin reduzieren läßt. —  $C_{96}H_{98}N_6 \cdot HCl$ ; flockiger blauer Niederschlag. —  $C_{96}H_{98}N_6 \cdot 2HCl$ ; dunkelgrün. — *Trimeres Anisylchinondiimin*,  $C_{96}H_{96}O_3N_6$ ; dargestellt und gereinigt analog der Tolyverb.; kugelige Aggregate schokoladebrauner Prismen (aus Bzl.), färbt sich bei 150° dunkler, erweicht bei 170°, schm. bei 176°; gibt blautiechig rote Lsgg.; ll. in k. Aceton und Chlf., zll. in h. A., wl. in Ä.; konz.  $H_2SO_4$  gibt eine braune Lsg. — Chlorhydrat mit weniger HCl ist blau, das HCl-reichere rotbraun. — Dimeres Phenylidiimin gab mit  $CrO_3$  75,9, mit  $PbO_2$  94,4% der Theorie Benzochinon, trimeres Phenylidiimin mit  $PbO_2$  80,6%, trimeres Tolychinondiimin 86,5%.

Reihe der sauerstoffhaltigen Emeraldine. Auf Grund neuester Verss. sind die roten Emeraldine  $C_{24}H_{19}ON_3$  u.  $C_{24}H_{17}ON_3$  (WILLSTÄTTER, MOORE, C. 1907. II. 394) identisch und von der Formel VIII; die kleinen Unterschiede sind vermutlich auf ungleiche Reinheit zurückzuführen. Analoge O-haltige Imine entstehen bei der gemeinsamen Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit p-substituierten Aminodiphenylaminen. — *Leukobase*  $C_{25}H_{23}ON_3$  (IX.); aus äquimolekularen Mengen p-Oxydiphenylamin und p-Aminophenyl-p-tolyamin mit  $H_2O_2$ ; farblose Blättchen (aus der rohen Benzollsg. der Rk.), F. 211—212°; ll. in sd. Aceton, wl. in h. A. u. Bzl.,

swl. in Ä.; gibt mit dem einfachen chinoiden blauen Imin bei der Oxydation in Benzollsg. mit  $PbO_2$  das Homologe des roten Imins von WILLSTÄTTER u. MOORE, Verb.  $C_{25}H_{19}ON_3$ , ziegelrote Drusen spießiger Krystalle (aus Bzl. u. Hexan), F. 205 bis 206°; zll. in h. A., Bzl. u. Chlf., swl. in Ä., die Lsgg. sind carminrot; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelblauer Farbe. — *Leukoverb.*  $C_{25}H_{19}O_2N_3$ ; aus p-Oxydiphenylamin u. p-Aminophenylamidsin mit  $H_2O_2$ ; fällt beim Konzentrieren der Benzollsg. zuerst aus; farblose Blättchen, F. 189—190°; das nebenbei entstehende, zugehörige rote Imin  $C_{25}H_{19}O_2N_3$  (X.) bildet zugespitzte Prismen (aus Bzl.), vom F. 229—230°, Löslichkeit wie bei der Tolylyverb.; die Farbe der Lsg. ist noch blautichiger, die in  $H_2SO_4$  blaugrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4135—51. 6/11. [18/10.] Chem. Lab. d. schweiz. Polyt. Zürich.)

BLOCH.

Georges Darzens und Rost, *Über das Hexahydrophenylacetylen und die Hexahydrophenylpropionsäure*. Trägt man langsam 126 g Hexahydroacetophenon in 210 g  $PCl_5$  ein und erhitzt die M. sodann 1 Stde. auf dem Wasserbade, so erhält man Hexahydrochlorstyrol,  $C_8H_{12} \cdot CCl : CH_2$ , als farblose Fl. vom Kp.<sub>24</sub> 70—74°. Läßt man 110 g dieses Hexahydrostyrols langsam auf 300 g frisch geschmolzenes, fein pulverisiertes KOH, welches sich in einer eisernen Flasche im Ölbad befindet, einwirken, so bildet sich unter Austritt von HCl Hexahydrophenylacetylen, bewegliche Fl. von charakteristischem Geruch, ähnlich dem der aliphatischen Acetylen-KW-stoffe, Kp. 130—132°, in einer Ausbeute von 45%. Dieses Hexahydrophenylacetylen ist ein echter Acetylen-KW-stoff, dessen Na-Derivat bei der Einw. von  $CO_2$  Hexahydrophenylpropionsäure, ölige Fl. von schwachem Fettgeruch, Kp.<sub>3</sub> 138—140° liefert. Methylester, Kp.<sub>5</sub> 96°. Äthylester, Kp.<sub>6</sub> 105°. Der Geruch dieser Ester nähert sich dem der Amylpropionsäureester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 681—82. [26/10.\*])

DÜSTERBEHN.

Erwin Richter, *Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles der Früchte von Daucus Carota L.* (Vgl. LANDSBERG, Arch. der Pharm. 228. 25; C. 90. I. 486.) Das zur Unters. benutzte Öl war von SCHIMMEL & Co., Leipzig, bezogen worden. Hellgoldgelbes Öl von charakteristischem, an Möhren und Kümmel erinnerndem Geruch u. bitterlichem, später kratzendem und zugleich kühlendem Geschmack, D.<sup>15</sup> 0,9439,  $[\alpha]_D^{15} = -13,38^\circ$ , ll. in absol. A, Ä. PAe., Bzl., Chlf. und 80%ig. Chloralhydratlsg., swl. in 60%ig. Chloralhydratlsg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelrotgelber Farbe. Das Öl destilliert unter gewöhnlichem Druck bis 250° zur Hälfte über, bei 280° verdickt sich das Destillat, bei 310° beginnt der Rückstand sich zu zers. Das Öl erstarrt selbst in fester  $CO_2$ , noch nicht. S- u. N-haltige Bestandteile fehlen, ebenso Phenole u. Phenoläther. SZ. 2,04, VZ. 20,26, EZ. 18,22, EZ. u. VZ. nach dem Acetylieren 69,97, bezw. 95,5. Das Öl enthält 0,84% freie SS., u. zwar 0,04% Isobuttersäure und 0,80% Palmitinsäure, ferner 7—9% Ester, 14% Terpene, und zwar d-Pinen und l-Limonen, einen bisher unbekanntem, festen Alkohol,  $C_{15}H_{26}O_2$ , Daucol genannt, 35% Sesquiterpene u. anscheinend eine geringe Menge eines aldehydartigen Körpers, dagegen konnte Cineol oder ein cineolartiger Körper in dem Öl nicht aufgefunden werden. Als veresterte S. wurde Essigsäure nachgewiesen; die gleichzeitig aufgefundene Ameisensäure kann sich möglicherweise durch die vorausgegangene chemische Behandlung des Öles gebildet haben.

Das Daucol,  $C_{15}H_{26}O_2$ , wurde durch Fraktionieren der höher sd. Anteile des verseiften Öles im Vakuum isoliert. Ein zweiter Weg zur Abscheidung des Daucols besteht darin, den A. zunächst in das Na-Salz der Xanthogensäure zuzuführen u. ihn aus der in Freiheit gesetzten Xanthogensäure zu regenerieren. Zu diesem Zwecke erhitzt man die höher sd. Fraktionen zunächst 12 Stdn. mit Na unter vermindertem Druck, destilliert dann das nicht in Rk. getretene Öl im Vakuum ab, behandelt den Rückstand nach Entfernung des nicht angegriffenen Na mit  $CS_2$ ,

löst die nach 24 Stdn. fest gewordene M. in W. und zers. die Lsg. durch  $H_2SO_4$ . Das abgeschiedene braune Öl nimmt man mit Natronlauge wieder auf, erhitzt die Lsg. einige Zeit im Wasserbade, säuert die Fl. von neuem an und unterwirft das abgeschiedene Prod. der Dest. mit gespanntem Wasserdampf. Hierbei geht das Daulcol über. Weiße, geruch- u. geschmacklose Nadeln, F. 115–116°, sublimieren unzers., ll. in den organischen Lösungsmitteln, schwerer in verd. A., unl. in W., beständig gegen HCl,  $HNO_3$  und Alkalilaugen,  $[\alpha]_D^{14} = -17,15^\circ$  (0,4086 g gel. in 4,3686 g absol. A.). Die Verb. lagert weder HCl, noch Brom an u. ist gegen  $CrO_3$  u.  $KMnO_4$  ziemlich beständig, wird aber bei energischer Oxydation völlig verbrannt. Bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat oder Acetylchlorid entsteht ein *Monoacetylderivat*,  $OH \cdot C_{15}H_{24} \cdot OCOCH_3$ , derbe, rhombische Krystalle aus verd. A., F. 79°. Die Benzoylierung mittels Benzoesäureanhydrid führt zu einem sehr zers. Prod., Hydroxylamin u. Phenylhydrazin reagieren nicht. Wahrscheinlich liegt in dem Daulcol ein zweiwertiger Sesquiterpenalkohol vor, dessen zweite OH-Gruppe vielleicht aus sterischer Behinderung nicht acetylierbar ist.

Die Sesquiterpene ließen sich unter 24 mm Druck in 3 Hauptfraktionen vom Kp. 135–146°, D.<sup>13</sup> 0,9199,  $[\alpha]_D^{13} = +7,51^\circ$ , Kp. 149–153°, D.<sup>13</sup> 0,9302,  $[\alpha]_D^{13} = +8,04^\circ$ , Kp. 156–161°, D.<sup>13</sup> 0,9476,  $[\alpha]_D^{13} = +14,51^\circ$ , zerlegen. Diese Sesquiterpene bilden fl. Salzsäureadditionsprodd., lagern aber kein W. an. Cadinen war nicht aufzufinden. (Arch. der Pharm. 247. 391–413. 14/8. u. 28/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Carlo Grimaldi, *Über die Terpene der Harzessenzen*. In den im Handel vorkommenden *Harzessenzen* — Prodd. der trockenen Dest. hauptsächlich österreichischen und amerikanischen Kolophoniums — hat Vf. das V. von Pinen und Dipenten, welche KW-stoffe schon früher darin nachgewiesen worden sind, bestätigt und dasjenige von Camphen (durch Überführung in Isoborneol) festgestellt. Phellandren und Sylvestren sind dagegen nicht darin enthalten. (Chem.-Ztg. 33. 1157. 2/11. Verona.)

HELLE.

N. Waliaschko, *Über das Kämpferol aus dem Robinin*. Vf. hat auf experimentellem Wege die Identität des *Robigenins*, des Spaltungsprod. des Robinins (Arch. der Pharm. 242. 383; C. 1904. I. 1609), mit dem Kämpferol nachgewiesen. Der F. des Robininkämpferols wird vom Vf. jetzt zu 276° angegeben. — *Tetraacetylkämpferol*,  $C_{16}H_{20}O_8(COCH_3)_4$ , durch Erhitzen des Kämpferols mit der gleichen Menge entwässerten Na-Acetats und 4–5 Tln. Essigsäureanhydrid bis zum schwachen Sieden, farblose Nadeln aus A., F. 182°, zll. in h. A., wl. in k. A., unl. in W. Ein vorübergehendes Schmelzen bei 116°, wie es PERKIN beobachtet hat, konnte Vf. nicht bestätigen. — Die Äthylierung des Kämpferols mittels Jodäthyl und KOH in absol.-alkoh. Lsg. führte zum *Triäthylkämpferol*,  $C_{16}H_{20}O_6(C_2H_5)_3$ , blaßgelbe Nadeln aus A., F. 103–104°. — Bei der Methylierung des Kämpferols durch Jodmethyl u. KOH in absol.-methylalkoh. Lsg. entsteht, in Übereinstimmung mit den Angaben von CIAMICIAN u. SILBER, *Tetramethylkämpferol*,  $C_{16}H_{20}O_6(CH_3)_4$ , strohgelbe, dünne, glasglänzende, stark lichtbrechende Blättchen aus A. oder Holzgeist, F. 175–176°, swl. in A., ferner 2 isomere Formen eines Methylierungsprod., harte, ziemlich große Nadeln oder kleine, weiche, blaßgelbe, u. Mk. etwas gekrümmt und zu Zweigen gruppiert erscheinende Nadeln vom F. 150–152°, dünne, blaßgelbe Fäden vom F. 124–126°, sowie eine molekulare Verb. der beiden letzteren isomeren Formen, blaßgelbe, lange Nadeln aus A., F. 139–140°. Diese molekulare Verb. läßt sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in die beiden isomeren Komponenten zerlegen. Die Methylierungsbedingungen haben beim Kämpferol übrigens einen sehr großen Einfluß auf den Verlauf der Rk.

Wird Kämpferol in methylalkoh. Lsg. der Methylierung durch Dimethylsulfat in Ggw. von KOH unterworfen, so erhält man ebenfalls verschiedene Prodd. Das Hauptprod. ist *Dimethylkämpferol*,  $C_{16}H_{20}O_6(CH_3)_2$ , flache, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 142—143°, swl. in Methylalkohol. Bei der erschöpfenden Methylierung bildet sich unter anderem *Pentamethylkämpferol*,  $C_{16}H_{20}O_6(CH_3)_5$ , kurze, dicke, viereckige, schiefe Prismen von kaum gelblicher Farbe, F. 155—156°, u. eine lockere Verb. von je 1 Mol. des Penta- und Dimethylkämpferols, das *Heptadikämpferol*,  $C_{27}H_{34}O_{12} + \frac{1}{2}H_2O$ , flache, glänzende, stark lichtbrechende, rein gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 144—145°, swl. in Methylalkohol, wird bei 106° wasserfrei.

Gegen alkoh. Na-Äthylatlsg. ist das Kämpferol sehr beständig, beim Kochen mit 30%ig. Kalilauge wird es teilweise in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure gespalten, während beim Schmelzen mit KOH nur noch p-Oxybenzoesäure erhalten wird. — Bei der Einw. von ca. 12%ig.  $HNO_3$  auf dem Wasserbade bildet sich neben Oxalsäure anscheinend 3-Nitro-p-oxybenzoesäure und 1,2,4-Dinitrophenol. (Arch. der Pharm. 247. 447—62. 28/10. Marburg u. Charkow. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und G. Riat, *Zur Kenntnis des Aloemodins*. Nach OESTERLE (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 509; C. 1906. II. 882) ist die Aloetinsäure als nitriertes Aloemodin aufzufassen, da sie durch Reduktion, Diazotieren u. Verkochen mit A. in Aloemodin übergeführt werden kann. Vff. erwarteten nun, auf dem gleichen Wege von dem Oxydationsprod. der Aloetinsäure zum Rhein oder, wenn sich die Oxydation ausschließlich auf die Seitenkette erstreckt, zu einem Trioxyanthrachinon zu gelangen. Die in der l. c. angegebenen Weise erhaltene *Aloetinsäure* ist anscheinend ein Gemisch von Di- und Trinitroemodin, da sich aus Ä. sowohl größere Krystalle mit dem sich für ein Trinitroemodin berechnenden N-Gehalt, als auch körnige Krystalle mit niedrigerem N-Gehalt abschieden. Die Oxydation dieser nicht weiter gereinigten Aloetinsäure erfolgte in der Weise, daß die sd. Lsg. von 1 Tl. S. in 15—20 Tln. Eg. allmählich mit 1—2 Tln.  $CrO_3$  versetzt, und die M. alsdann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hierbei schied sich das Oxydationsprod. als krystallinischer, in W. swl. Nd. aus, der aus Eg. in Nadeln krystallisierte, die sich, ohne einen scharfen F. zu zeigen, bei 320° zers. Dieses Oxydationsprod. wurde wie die Aloetinsäure reduziert, diazotiert und mit A. verkocht und lieferte dabei *Chryszasin*, goldglänzende, bräunlichgelbe Blättchen aus A., lange, braungelbe Nadeln aus Eg., F. 190—191°. *Diacetat*, blaßgelbe Blättchen aus Eg., F. 232—234°. — Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Ansicht von ROBINSON und SIMONSEN (S. 622), wonach beim Aloemodin eine der 3 OH-Gruppen in der Seitenkette steht, und ergeben außerdem die Stellung dieser 3 OH-Gruppen. *Rhein* wäre demnach eine Chryszincarbonensäure. Das *Alochrysin*, welchem ROBINSON und SIMONSEN Aldehydecharakter zuschreiben, ist nach OESTERLE ein Gemisch von Aloemodin und Rhein. (Arch. der Pharm. 247. 413 bis 417. 28/10. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

J. Buraczewski u. M. Dziurzyński, *Bromierung des Strychnins, Brucins und anderer Alkaloide*. II. Teil. (I. vgl. S. 988.) In vorliegender Arbeit wird die Einw. von Br auf *Cinchonin* und *Chinin* beschrieben; dabei zeigt es sich noch mehr als beim Brucin und Strychnin, daß die Bromderivate viel schwerer als die entsprechenden Jodderivate zu erhalten sind. — Beim Eintröpfeln einer  $CS_2$ -Bromlsg. in eine k. gesättigte alkoh. Cinchoninlsg. entsteht ein hellgelber Nd., der sich beim geringen Überschuß von Br auflöst, ohne dann wieder zu entstehen; er stellt, getrocknet, ein hellgelbes, nicht krystallinisch aussehendes Pulver dar; in gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln nicht ohne Zers. l.; in Aceton zuerst l. mit hellgelber

Farbe, doch bildet sich gleich darauf ein weißer, krystallinischer Nd. Er hat die Zus. eines *Tetrabromcinchoninderivats*,  $C_{19}H_{22}Br_2N_2OBr_2$ ; je zwei Br-Atome sind verschiedenartig mit dem Cinchonin verbunden, wie aus nachstehendem hervorgeht. — Aus dem Filtrat dieser Verb. entsteht mit einem Überschuß von Br ein krystallinischer Nd., aus dem man durch Lösen in W. und Fällen mit Ammoniak ein *Dibromcinchoninderivat*,  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$ , erhält, aus A. umkrystallisiert, fängt es oberhalb  $190^\circ$  an, sich zu bräunen, schm. bei  $203^\circ$ , zll. in W., besonders in w., und A.; er entsteht auch direkt aus Cinchonin, wenn man gleich genügend Br zusetzt; gibt beim Versetzen in k. A. mit  $CS_2$ -Bromlsg. das Tetrabromcinchoninderivat. — Aus dem Vergleich des Tetrabromderivates mit dem auf dieselbe Weise von KOZNIIEWSKI (S. 989) erhaltenen Dijodcinchonin ergibt sich, daß zwei Bromatome, die den zwei Jodatomen entsprechen, sehr lose mit dem Alkaloidmolekül verbunden sind, während die zwei weiteren Bromatome, denen nicht zwei weitere Jodatome entsprechen, und die leicht eine Erwärmung in W. und sogar die Einw. von Ammoniak ohne Abspaltung ertragen, viel inniger mit dem Alkaloidmolekül verbunden sind.

Wenn man zu einer Lsg. von Chinin in Ä. so lange eine  $CS_2$ -Bromlsg. gibt, ehe sich der entstehende Nd. gelb färbt, erhält man ein *Monobromchinin*,  $C_{19}H_{21}N_2O_2Br$ ; weißes Pulver, in gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln nicht unverändert l.; unl. in k. W., gibt beim Erwärmen damit einen unl., schmierigen Nd., aus dessen Filtrat Ammoniak Chinin fällt; mit SS. gibt es keine gefärbten Prodd. — Beim Bromieren mit einem Überschuß von Br erhält man einen rein gelben, pulverigen Körper, der wohl ein durch ein intermediär entstehendes Tribromchinin oder auch durch Monobromchinin verunreinigtes *Pentabromchinin*,  $C_{19}H_{21}Br_5N_2O_2$ , darstellt; kleine Mengen, nicht über 0,2 g, desselben geben beim kurzen Erwärmen mit W., nicht über  $40^\circ$ , und Versetzen des Filtrats mit konz. Ammoniak einen weißen, flockigen Nd., der sich fast momentan smaragdgrün färbt; derselbe ist all. in A., schwerer in Ä., bromhaltig und wahrscheinlich mit dem Körper identisch, der bei der Thalleiochininkr. die smaragdgrüne Farbe hervorruft; beim Erwärmen des Bromprod. mit W. auf ca.  $80^\circ$  tritt eine tiefbraune Färbung, sowohl der Lsg. wie auch des unl. Körpers ein; aus der Lsg. fällt dann Ammoniak einen voluminösen, bräunlich gelben, bromhaltigen Körper. Das Pentabromchinin gibt, direkt mit Ammoniak behandelt, keine Farbenkr.

Weiter haben Vf. die bei der Einw. von Mineralsäuren in der Kälte auf *Monobrombrucin* (vgl. l. c.) entstehenden roten Körper, die sich bei vorherigem Erwärmen mit W. nicht bilden, untersucht. Der aus der tiefrot gefärbten, mit  $H_2SO_4$  erhaltenen Lsg. mit A. gefällte kirschrote Nd. ist all. in W.; aus seiner wss. Lsg. ließ sich  $H_2SO_4$  mit  $BaCl_2$  nach vorherigem Ansäuern mit HCl fällen; auch wurde die Ggw. von Br darin konstatiert. Vf. halten diese roten Körper für Salze des Monobrombrucins. Um eine Analogie zwischen diesen und dem aus Brucin und  $HNO_3$  entstehenden roten Körper zu finden, haben Vf. letzteren isoliert; er ist all. in W. mit rein roter Farbe; die Resultate seiner Analyse stimmten ziemlich gut auf die Formel:  $C_{23}H_{34}NO_2 \cdot N_2O_4 \cdot HNO_3$ . (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 333—43. [5/7.\*])

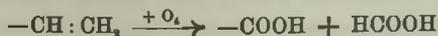
BUSCH.

Gustav Mossler, *Über eine dem Brucin isomere Base*. Bei der Einwirkung von Bromcyan auf Brucin in Chlf. entsteht ein in Chlf. unl. Bromid einer quaternären Base, die offenbar durch Addition eines durch Aufspaltung entstandenen Cyanbrucins an Brucin entstanden ist und das doppelte Molekül besitzt, u. außerdem ein in Chlf. all. HBr-Salz einer dem Brucin isomeren Base,  $C_{23}H_{36}N_2O_4 \cdot HBr + 4H_2O$ , aus dem man mit Sodalslg. die freie Base erhält, die Vf. *Allobrucin*,  $C_{23}H_{36}N_2O_4$ , nennt; spießige, zu Drusen vereinigte Krystalle, aus h., konz. A. + W.,

enthält 5 Mol. Krystallwasser, die es im Vakuum abgibt; schm. (wasserhaltig) bei 69,5°, erstarrt wieder bei 75—80° erweicht dann gegen 120—130°, doch tritt Schmelzen des später wieder hart gewordenen Körpers erst unscharf unter Bräunung gegen 182° ein; die wasserfreie Base beginnt bei 120° zu erweichen, wird bei 126—128° durchsichtig, ohne einen Meniscus zu bilden, wird dann wieder fest und undurchsichtig und schm. unter Bräunung gegen 182°; doch wird es beim Erhitzen bis auf 190° nicht verändert; durch längeres Kochen in W. oder verd. Weingeist wird es in das *Brucin* zurückverwandelt; die Salze dagegen lassen sich ohne Rückbildung kochen;  $[\alpha]_D = -112,2$ — $-113^\circ$  (in Chlf.); das Chlorhydrat krystallisiert auch mit 4 Mol. W. Die Base gibt dieselben Farbenrkk. wie das *Brucin*. Sie enthält zwei Methoxylgruppen, ist eine einsäurige Base und enthält dieselben N—C-Bindungen wie *Brucin*, so daß also keine Aufspaltung erfolgte.

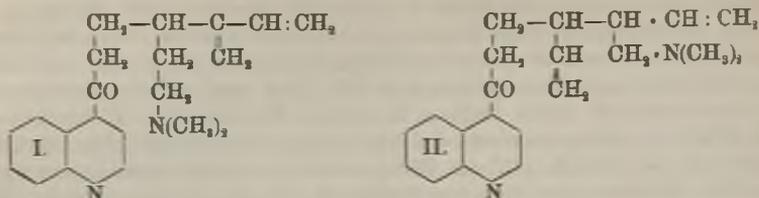
*Jodmethylat*,  $C_{24}H_{20}N_2O_4J + 1\frac{1}{2}$  Mol., F. 265° (Zers.). — *Allobrucinperoxyd*,  $C_{28}H_{20}N_2O_6 + 5H_2O$ , B. aus *Allobrucin* durch Erwärmen mit 3% ig.  $H_2O_2$ ; die Krystalle verlieren im Vakuum 4 Mol. W.; F. (mit 5 oder 1  $H_2O$ ) 182° unter Zers.; das Präparat mit 5 Mol. W. schäumt bei 115—120°, das vakuumtrockene bei 150 bis 152° auf; es enthält zwei aktive Atome Sauerstoff; die wss. Lsg. ist optisch-inaktiv; reagiert neutral, bleicht Lackmus, macht aus Jodalkali J frei u. gibt nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$   $H_2O_3$ -Rk.; auf Zusatz von HCl färbt sich die Lsg. unter B. von Cl intensiv rot; beim Vers., durch Erhitzen in Glycerinlag. den O abzuspalten, tritt starke Rotfärbung und Verharzung ein. — Beim Erhitzen des Peroxyds auf 110° oder Erwärmen der wss. Lsg. mit Platinmohr entsteht unter Abspaltung von 1 Atom O das *Allobrucin*oxyd,  $C_{28}H_{20}N_2O_5 + H_2O$ ; F. 182°; gibt keine  $H_2O_2$ -Rk. u. Jodabscheidung; all. in W., Chlf.; krystallisiert aus Essigäther mit 6 Mol. W., von denen es bei 110° 5 Mol. abgibt. — Auch das *Brucin* gibt, ebenso wie das *Allobrucin*, wenn man langes Erwärmen und Umkrystallisieren vermeidet, ein *Brucinperoxyd*,  $C_{23}H_{15}N_2O_6 + 4H_2O$ , von denen es im Vakuum 2 Mol. abgibt; Krystalle, F. 124° (lufttrocken) 194—196° (vakuumtrocken); gibt dieselben Rkk. wie das *Allobrucinperoxyd* und geht beim Erhitzen auf 110° in das schon früher von PICTET u. JENNY beschriebene *Brucin*oxyd,  $C_{28}H_{20}N_2O_5$ , über. — Durch Einw. von Natriumäthylat entsteht aus der im *Allobrucin* ebenso wie im *Brucin* vorhandenen, an ein N-Atom gebundenen Carbonylgruppe eine Carboxylgruppe, während der N in eine Imidbindung übergeht unter B. der *Allobrucinsäure*,  $C_{28}H_{20}N_2O_6 + 7H_2O$ , das es im Vakuum abgibt; schm. dann bei 165—166°; sie läßt sich im Gegensatz zu der *Brucinsäure* (F. 245°) ohne Zers. mit W. kochen, bildet aber bei Einw. schon von k. S. das innere Anilid zurück, wobei aber nicht *Allobrucin*, sondern *Brucin* entsteht. — Für die Bezeichnung der Base als *Allobrucin* war maßgebend, daß es sich nicht dem *Isostrychnin* analog verhält, und daß andererseits *Bromcyan* nicht analog auf *Strychnin* einwirkt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 417—19. 25/9.; Apoth.-Ztg. 24. 750—51. 6/10.; Pharm. Post 42. 822—23. 8/10. Vorgetragen in der Abt. 13 der 81. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg am 20/9. Chem. Lab. d. Allg. Österr. Apothekervereines.) BUSCH.

Ezio Comanducci und Onofrio d'Onghia, *Konstitution des sogenannten Dimethyleinchinons von Freund und Rosenstem*. Von den zwei möglichen Formeln I. und II. für das *Dimethyleinchinon* von FREUND u. ROSENSTEIN (LIEBIGS ANN. 277. 277) ist die erstere die wahrscheinlichere, da die Verb. in verd. schwefelsaurer Lsg. mit k.  $KMnO_4$  1 Mol.  $HCOOH$  unter Oxydation der Vinylgruppe:



und unter B. einer ungesättigten, Brom addierenden Verb. liefert, während ein

Körper nach Formel II, der zwei in identischer Weise gebundene Vinylgruppen enthält, ein gesättigtes Oxydationsprod. ergeben müßte.



Experimenteller Teil. Das nach FREUND u. ROSENSTEIN (l. c.) bereite te *Dimethylcinchonin* wurde in das Chlorhydrat, weiße Schuppen, F. 124—125°, und in das *Phenylhydraxon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5$ , gelbe Krystalle, F. 101—103°, übergeführt. Das Chlorhydrat gibt mit der berechneten Menge Brom in Chlf.-Lsg. ein Bromhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HBr}$ , ziemlich zerfließliche M., F. 20—22°, l. in W. mit saurer Rk., das durch sein *Pikrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{HBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2$  (soll wohl 2HBr heißen; Analysenangaben fehlen. Der Ref.), gelbes Pulver, F. 143 bis 145°, wl. in W. und A., Pt-Salz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , dunkelgelbes Krystallpulver, F. 230°, und sein Au-Salz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{ON}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HAuCl}_4$ , gelbrotes, am Licht veränderliches Pulver, F. 85°, charakterisiert wurde. Das Sulfat des Dimethylcinchonins ergab bei 0—2° mit einer sehr verd. 2% ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. in schwefelsaurer Lsg. so viel *Arseinsäure*, als einer Vinylgruppe entsprach, und ein noch eine Doppelbindung enthaltendes Oxydationsprod., *Dimethylcinchotenin*, F. über 250°, das in wss. Lsg. mit Brom einen rotbraunen Körper,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{ON}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , bei 250° nicht geschmolzen, lieferte. (Boll. Chim. Farm. 48. 749—53. Okt. [Aug.] Neapel. Chem.-pharmazent. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

B. Engeland, *Die Konstitution des Stachydrins*. Vf. hat durch vergleichende Unters. das zuerst von A. VON PLANTA und E. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1698; C. 90. II. 137) unter den Extraktivstoffen der Knollen von *Stachys tubifera* aufgefundene *Stachydrin* mit der *N-Methylhygrinsäure* (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1166; C. 1900. I. 1156) identifiziert. Der F. des Chloraurats, rhombische, in W. swl. Blättchen, ist ein wechselnder; gefunden wurden 217—218, 209 und 205—206°. (Arch. der Pharm. 247. 463—66. 28/10. Marburg. Physiol.-chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

D. H. Wester, *Makro- und mikrochemische Untersuchungen über Chitin*. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1233—38. 30/10. 1258—65. 6/11. — C. 1909. II. 1135.)

HENLE.

### Physiologische Chemie.

K. Gorter, *Zur Identität der Helianthsäure mit der Chlorogensäure*. (Vgl. S. 372.) Vf. hat aus 2,25 kg Samen von *Helianthus annuus* 7 g reine, krystallinische Chlorogensäure isoliert und damit bewiesen, daß die seinerzeit von LUDWIG und KROMFAYER aus den Sonnenblumensamen abgeschiedene amorphe Helianthsäure oder Helianthgerbsäure (Arch. der Pharm. [2] 99. 1 und 285) mit der Chlorogensäure identisch ist. (Arch. der Pharm. 247. 436—38. 28/10. [10/7.] Buitensorg.)

DÜSTERBEHN.

G. Perrier und A. Fouchet, *Über das ätherische Öl aus Rhus Cotinus L. oder dem Färbersumach*. Die Blätter und jungen Zweige von *Rhus Cotinus L.* lieferten

bei der Wasserdampfdest. 0,10% eines farblosen Öles von ziemlich angenehmem, etwas an Terpentin erinnerndem Geruch,  $D_{20}^{15}$  0,875,  $n_D = 1,4693$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +13^{\circ} 6'$ , l. in 94%ig. A. in jedem Verhältnis, in 90%ig. A. zu 33%, in 85%ig. A. zu 10%, in 80%ig. A. zu 6%, SZ. 6,1, VZ. 34,3. Das Öl verharzt an der Luft sehr rasch, es enthält freie primäre Alkohole (entsprechend 79 mg Phthalsäure) und aldehydartige Prodd. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 589. Oktober.) DÜSTERBEHN.

Jean White, *Die Fermente und die Lebensdauer von ruhenden Samen*. In ruhenden Samen von Weizen, Mais, Gerste, Hafer u. Roggen fand Vf. *diastatische, fibrinverdauende und erepsinartige Fermente*. Die Wrkg. derselben hält 20 u. mehr Jahre vor u. dauert länger als die Keimfähigkeit. Letztere zeigte sich nach 11 bis 16 Jahren bei Weizen, 8—10 Jahren bei Gerste, 5—9 Jahren bei Hafer und nach über 5 Jahren bei Mais und Roggen verschwunden. Die Lebensfähigkeit der Getreidesamen hängt von klimatischen Verhältnissen ab, so daß ein trockenes Klima eine längere Keimfähigkeit bedingt. Durch trockne Hitze bei 130—131° wurden nach 1 Stde. alle Fermente zerstört. Die Diastase war am widerstandsfähigsten. Das Behandeln der Samen mit fl. Luft (2 Tage lang) setzt zwar die Keimfähigkeit herab, schädigt aber in keiner Weise die Fermente. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 81. 417—42. 27/10. [18/3.]) BRAHM.

Em. Bourquelot, *Über die Gegenwart eines cyanwasserstoffhaltigen Glucosids im gestreiften Leinkraut (Linaria striata DC)*. Vf. untersuchte 200 g der frischen Pflanze nach der von ihm ausgearbeiteten biochemischen Methode u. stellte dabei die Ggw. von Saccharose, reduzierenden Zuckern und einem Glucosid fest, welches bei der Spaltung mittels Emulsin HCN, Benzaldehyd u. einen reduzierenden Zucker liefert. Unter dem Einfluß des Emulsins trat pro 100 g Pflanze ein Rückgang der Drehung nach rechts um 2° 10', eine B. von 0,672 g reduzierendem Zucker und 0,01478 g HCN ein. Wenn die Pflanze nur ein einziges Glucosid enthalten sollte, so wäre dasselbe von den bis jetzt bekannten, bei der Spaltung HCN und Benzaldehyd liefernden Glucosiden verschieden; wahrscheinlicher aber ist es, daß die *Linaria striata* neben dem HCN-haltigen Glucosid noch ein anderes Glucosid enthält, von dem der gefundene Glucoseüberschuß herrührt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 385—89. 1/11.) DÜSTERBEHN.

C. Lebas, *Über die Gegenwart von Aucubin in verschiedenen Abarten der Aucuba japonica L.* (Vgl. BOURQUELOT und HÉBISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1441; C. 1902. II. 287.) Vf. isolierte aus den frischen, ganzen Pflanzen von *Aucuba japonica* var. *elegantissima*, *latimaculata*, *longifolia*, *punctata*, *salicifolia* und *viridis* in üblicher Weise in allen Fällen krystallinisches Aucubin, so daß wohl sämtliche Abarten der *Aucuba japonica* dieses Glucosid enthalten dürften. 510 g der Varietät *elegantissima* lieferten 1,60 g, 420 g der Varietät *latimaculata* 8,25 g, 520 g der Varietät *longifolia* 7,50 g, 500 g der Varietät *punctata* 8,00 g, 330 g der Varietät *salicifolia* 5,00 g, 500 g der Varietät *viridis* 8,20 g rohes Aucubin. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 390—92. 1/11. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Viktor Grafe, *Über die Enzyme des Akaziengummis und einiger anderer Gummiarten. Zur Abwehr*. Polemisches gegen die Mitteilung von FR. REINITZER (vgl. S. 1258). (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 106—8. 5/11. [9/10.]) RONA.

Charles B. Blake, *Analyse von Vebernum dentatum*. Die Unters. der in Sylvan Beach, New York, gesammelten Beeren von *Vebernum dentatum* ergab die Ggw. von Fructose, Dextrose, Gerbsäure, Äpfelsäure und zweier verschiedener Öle; in

der Asche wurden K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, Cr, Fe, S und P gefunden. (Chem. News 100. 210—11. 29/10. Mount Vernon, Iowa. Cornell College.) HENLE.

H. B. Hutchinson und N. H. J. Miller, *Direkte Assimilation von Ammoniumsalzen durch Pflanzen*. Nach Besprechung der Literatur beschreiben Vf. die von ihnen benutzten Apparate und Verf. zur Gewinnung mikroorganismenfreier Samen und keimfreier Nährmedien für die Pflanze. Die von ihnen mit Weizen u. Erbsen durchgeführten Verss. (Sand- und Wasserkulturen) haben gezeigt, daß beide Versuchspflanzen *Ammoniumsulfat* direkt assimilieren können, daß bei Erbsen keine Unterschiede bei der Ernährung mit  $\text{NH}_4$ - oder Nitrat-N festzustellen war, daß jedoch Weizen für Nitrat-N dankbarer ist. Es ist ungewiß, ob  $\text{NH}_4$ -Salze jemals bessere Endresultate herbeiführen können, als *Nitrate*, doch liegen bereits einige dahingehende Beobachtungen vor. Pflanzen, welche ihren *Stickstoff* ausschließlich in Form von  $\text{NH}_4$ -Salzen aufnehmen, zeigen allgemein einen deutlich höheren Gehalt an N als bei Ernährung mit Nitraten. (Journ. of Agric. Science 3. II. 179—94. 27/10. Rothamsted. Vers.-Stat.; Sep. v. Vf.) MACH.

B. Schulze und J. Schütz, *Die Stoffwandlungen in den Laubblättern des Baumes, insbesondere in ihren Beziehungen zum herbstlichen Blattfall*. Ausführlicher Bericht über Unterss., deren Hauptergebnisse schon früher (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hlft. 175; C. 1906. I. 570) mitgeteilt wurden. Nachzutragen ist, daß die Blätter auf den Gehalt an Trockensubstanz, Gesamt-N, Ätherextrakt, Rohfaser, Asche,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Eiweiß-N, in sauren Magensaft l. N, in schwach essigsäuren A. l. N,  $\text{NH}_3$ -N, Amid-N, in Amidosäuren gebundenem N, Pentosanen, Stärke, Glucose und Invertzucker (Rohrzucker) untersucht wurden. Die für die genannten Substanzen gemachten Beobachtungen lassen sich im kurzen Auszug nicht wiedergeben. (Landw. Vers.-Stat. 71. 299—352. 30/10. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Marin Molliard, *Bilden die Amine ein Nahrungsmittel für die höheren Pflanzen?* Vf. hat Radieschensamen in rein mineralischen u. glucosehaltigen Nährslg. keimen lassen, denen als N-Nahrung Mono-, Di- und Trimethylamin-, Äthyl- und Propylaminchlorhydrat in Mengen von 0,01, 0,1 u. 1% zugesetzt worden war. Zum Vergleich dienten Nährlösungen mit Calciumnitrat und Ammoniumchlorhydrat als N-Nahrung. Die Verss. ergaben, daß im Gegensatz zu den Beobachtungen von LUTZ kein einziges der genannten Aminchlorhydrate imstande war, eine Zunahme des Trockengewichtes herbeizuführen, während Calciumnitrat und Ammoniumchlorhydrat vor allem in Ggw. von Glucose eine beträchtliche Steigerung des Trockengewichtes bewirkten. Ammoniumchlorhydrat wirkt indessen in einer Menge von 1% sowohl auf Radieschen, wie auch auf Mais, dem Untersuchungsobjekt von LUTZ, giftig. Die Verss. mit Mais, für welchen Trimethylaminchlorhydrat in einer Konzentration von 1% ebenfalls ein Gift ist, wurden wegen unregelmäßigen Wachstums abgebrochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 685—87. [26/10.]) DÜSTERB.

Hugo Wiener, *Über den Thyreoglobulingehalt der Schilddrüse nach experimentellen Eingriffen*. Nach OSWALD (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 121; C. 1902 II. 1005) wird das jodhaltige Thyreoglobulin als spezifischer Bestandteil der Schilddrüse betrachtet. Vf. bestimmte an Hunden das Gewicht und den Thyreoglobulingehalt der Schilddrüsen, sowie den Jodgehalt des Thyreoglobulins unter normalen Verhältnissen, nach Eingabe verschiedener pharmakologischer Agenzien und nach operativen Eingriffen. Zur Best. des Thyreoglobulins wurde die zerkleinerte Drüsensubstanz durch ein Drahtnetz gesiebt, durch Kochsalzzugabe auf einen NaCl-Gehalt von 0,8% ge-

bracht, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Der hierbei ausfallende Nd. wurde als Thyreoglobulin zur Wägung gebracht. Die Größe der Schilddrüse, deren absoluter u. relativer Thyreoglobulingehalt waren bei den verschiedenen Tieren verschieden. Letzterer schwankte zwischen 17 und 61%. Es zeigte sich jedoch, daß demselben Tiere unter normalen Verhältnissen eine auf beiden Seiten fast gleiche Schilddrüsenmasse zukommt, daß die beiden Schilddrüsen einen fast gleichen absoluten u. prozentischen Thyreoglobulingehalt besitzen, und daß das Thyreoglobulin beider Schilddrüsen in gleichem Maße jodhaltig ist. Zur Feststellung der Wrkg. der experimentellen Eingriffe eignen sich daher halbseitige Operationen. Danach wird der Thyreoglobulingehalt der affizierten Schilddrüsenhälfte mit dem der nicht affizierten, event. vorher extirpierten anderen Hälfte verglichen.

Als Folge der Extirpation der einen Schilddrüsenhälfte zeigte sich unter sonst normalen Verhältnissen eine vikariierende Hypertrophie der anderen Hälfte. Als Wrkg. der *Jodnatrium*eingabe zeigte sich eine Thyreoglobulinvermehrung (Hypersekretion) der Schilddrüse. Damit steht vielleicht eine Unterdrückung der vikariierenden Hypertrophie in Verbindung, die sich bis zur Atrophie ausdehnen kann. Die Wrkg. des *Thyreojodins* ist im Prinzip identisch mit der Wrkg. des NaJ, quantitativ jedoch viel geringer. Mit Bezug auf den Jodgehalt hingegen ist die Wrkg. des Thyreojodins viel energischer. Die Wrkg. des *Adrenalins* zeigt sich in einer Vermehrung des Thyreoglobulingehalts. *Pilocarpin* erwies sich als unwirksam.

Die Resultate der auf die Innervation der Schilddrüsen sich beziehenden Verss. führen Vf. zu einer Theorie der Pathogenese des Morbus Basedowii. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 297—322. 2/11. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.)

GUGGENHEIM.

G. Vetrano, *Bakteriolytische und antitoxische Wirkung der Galle*. Die bakteriolytische Wrkg. der Galle auf den FRÄNKELschen Diplococcus ist sicher eine stärkere, wenn sie auf den wiederholt mit physiologischer NaCl-Lsg. ausgewaschenen Mikroben erfolgt; vielleicht begünstigt sie auch diese Behandlung in gewisser Weise. Die daraus resultierende Fl. besitzt hohes Impfvormögen. Der Streptococcus wird in seiner Virulenz geschwächt, aber nicht von Galle aufgelöst. Die Kulturen von Typhusbazillen, Paratyphus A u. B, Bact. coli, des SHIGASchen, AETREICHschen, GÄRTNERschen Bacillus, welche auf mit Galle im Verhältnis von 4% untermischtem Agar erhalten werden, geben in ihrer Virulenz abgeschwächte Mikroorganismen. Von eben diesen ausgewaschenen u. in W. mit 10% Galle suspendierten Mikroben enthielten die mittels des BERKEFELDSchen Filters erhaltenen Filtrate (nach drei Tagen) keinerlei Impfstoff. — Die Galle schwächt in vitro das *Diphtheriegift* merklich hinsichtlich dessen toxischer Wrkg.; je nach der Dauer der Berührung des Toxins mit der Galle mehr oder weniger stark. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 275—86. 30/10. Palermo. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Wl. Butkewitsch, *Bemerkungen zur Abhandlung Al. Kiesels: „Über fermentative Ammoniakabspaltung in höheren Pflanzen“*. Vf. berichtet einige ungenaue Angaben, die KIESEL (vgl. S. 723) über Vfs. Arbeit in der Biochem. Ztschr. 16. 411; C. 1909. I. 1419, gemacht hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 103. 5/11. [25/9.] Novo-Alexandria. Pflanzenphys. Lab. des Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.)

RONA.

C. Beger, *Die Wirkung der Milch als Nahrung für milchgebende Tiere*. (S. Landw. Vers.-Stat. 67. 1; C. 1907. II. 1265.) An 2 Ziegen wurde die Wrkg. der neben einem gleichbleibenden Grundfutter gereichten Vollmilch mit reinen Nährstoffen (Tropon, Zucker) + Butterfett und mit Magermilch + Butterfett verglichen. Die Verss. zeigten, daß emulgiertes Fett (Vollmilch) besser wirkte, als Fett in Substanz, gleichgültig ob die nicht als Fett vorhandenen Nährstoffe der Vollmilch

durch reine Nährstoffe oder durch Magermilch ersetzt wurden. Die Milch scheint jedenfalls keine deprimierende Wrkg. auf die Verdauungstätigkeit u. die Sekretion der Milchdrüse im Vergleich zu reinen Nährstoffen auszuüben. (Landw. Vers.-Stat. 71. 353—72. 30/10. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

**Hans Januschke**, *Über die Aufhebung der Oxalsäurevergiftung am Frosch und das Wesen der Oxalsäurewirkung*. Es gelingt, die durch Oxalsäure (0,05—0,1 cem  $\frac{2}{10}$ -n. Lsg.) bewirkte Herzlähmung und die *Oxalsäurelähmung* des ganzen Frosches durch nachträgliche Injektion von äquivalenten Dosen  $\text{CaCl}_2$  rückgängig zu machen. Die gewöhnlichen pharmakologischen Herzreizmittel (Atropin, Adrenalin, Campher, Physostigmin, Kaffein, Strophantin) heben die Oxalsäurelähmung nicht auf. Die Wrkg. der Oxalsäure ist in der Alkoholnarkose, wahrscheinlich infolge einer Lipoidlockerung durch das Narcoticum, bedeutend verstärkt. Die entgiftende Wrkg. der  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. beruht auf einem Ersatz des durch die Oxalsäure ausgefallten Ca u. nicht auf bloßer Auswaschung des Giftes; denn die Durchspülung des Herzens mit physiologischer  $\text{NaCl}$ -Lsg. und mit  $\text{HCl}$  angesäuertes  $\text{NaCl}$ -Lsg. hebt eine vorausgegangene Oxalsäurevergiftung nicht auf. Aus den Verss. mit neutralem, oxalsaurem Na, sowie aus dem Vergleich der Wirkungsschwelle von Oxalsäure und oxalsaurem Na geht hervor, daß die Giftwrkg. der Oxalsäure in den verwendeten Dosen nichts mit gewöhnlicher Säurewrkg. zu tun hat. Pulsverlangsamungen und Herzlähmungen, welche mit  $\frac{2}{10}$ -n. Lsgg. von  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure u. Milchsäure erzielt wurden, ließen sich nicht durch  $\text{CaCl}_2$ , jedoch durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  rasch aufheben. Außer Ca vermag nur Sr die Oxalsäurewrkg. am Froschherzen aufzuheben.  $\text{BaCl}_2$  hebt die Lähmung nicht auf, sondern erzeugt eine von der Oxalsäurelähmung unabhängige Herzlähmung, welche durch Zufuhr von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wieder paralytisiert werden kann.

Von anderen Ca-bindenden Substanzen übt nur Citronensäure eine der Oxalsäure analoge Wrkg. aus.  $\text{NaF}$  schadet dem Herzen in relativ großen Dosen nicht. Ölsaures Na bewirkt eine durch Ca nicht beeinflussbare Brachykardie. Die durch Malon-, Bernstein- u. Weinsäure verursachte Lähmung ist eine Wrkg. der H-Ionen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 363—75. 2/11. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Hermann Fühner**, *Über das Verhalten des synthetischen Muscarins im Tierkörper*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 179 bis 185. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift 208—13; C. 1908. II. 1116—17. 1947). Zum Teil gemeinsam mit E. Rosenow. *Synthetisches Muscarin* wird von Kaninchen u. Katzen nach subcutaner Eingabe größtenteils in wirksamer Form im Harn wieder ausgeschieden, nach oraler Eingabe ist es nur in geringer Menge im Harn vorhanden. In dieser Hinsicht verhält es sich wie Curare. Es unterscheidet sich von Curare jedoch in seiner Giftigkeit nach oraler Eingabe. Diese ist nur 10-mal geringer als nach subcutaner Injektion und bedingt zum Teil die Giftwrkg. bei der Fliegenpilzvergiftung. Tödliche Dosis für ein Kaninchen von 1,5 kg = 0,30 bis 0,50 g. Bei nicht tödlicher Muscarindosis wurde im Blute eines Kaninchens kein Muscarin nachgewiesen. Bei tödlicher Vergiftung gelang ein solcher Nachweis im Herzblut. Die *Best. des Muscarins* erfolgte mittels Transfusionsverss. an überlebenden Rana-Herzen (vgl. I. c.). Hierbei zeigte der n. Harn von Kaninchen bei verschiedenem Futter eine schwache „Muscarinwirkung“ am Froschherzen. Bei gleichbleibendem Futter ist die Wrkg. jedoch konstant u. hindert nicht die quantitative Best. von dem Harn zugesetzten synthetischen Muscarin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 283—96. 2/11. Freiburg i. B. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**A. Wolf-Eisner**, *Bakteriologische Untersuchungen über Händedesinfektion, speziell mit Dermagummit*. Das Dermagummit der Fabrik DEGEN & KUTH (Düren im Rheinland) ist eine Jodkautschuklag. in Tetrachlorkohlenstoff, die sowohl mit Sudan gefärbt, als auch ungefärbt in den Handel gelangt. Nach Vf. kann das Präparat schon jetzt infolge seiner guten Eigenschaften in der Praxis an Stelle der Gummihandschuhe mit Erfolg verwendet werden, doch muß noch durch einige technische Verbesserungen der Rest der Klebrigkeit beseitigt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I Abt. 52. 286—94. 30/10. Berlin. Bakter. Abtlg. d. Städt. Allgem. Krankenh. Friedrichshain.) PROSKAUER.

**A. Monvoisin**, *Die chemische Zusammensetzung der Milch von tuberkulösen Kühen*. Vf. hat seit 4 Jahren bei 7 Kühen den Einfluß von Milchdrüsen u. innerer Tuberkulose in mehr oder weniger fortgeschrittenem Stadium auf die Zus. der Milch studiert. Die nachstehenden Resultate geben ein besonders deutliches Bild. Die 3 Kühe waren sämtlich an Milchdrüsentuberkulose erkrankt. Milch 1 stammt von einer gesunden Kuh. Milch 2 (13/2. 06.) ist anscheinend normal, ein Gemisch der 4 Viertel, Milch 3 (26/2. 06.), anscheinend normal, stammt aus den gesunden Vierteln, Milch 4 (26/2. 06.) gelblich, aus dem kranken Viertel, Milch 5 (1/6. 07) gelblich, ent-Bacillen, Milch 6 (17/6. 08.) gelblich, ist mit Knötchen durchsetzt.

	Gesunde Kuh		Kuh I		Kuh II	Kuh III
	1	2	3	4		
Acidität, als Milchsäure . . . . .	1,54	0,89	1,02	0,53	0,12	0,23
Trockenrückstand . . . . .	142,3	116,9	108,6	111,55	129,30	73,4
Gesamt-N . . . . .	5,87	7,03	5,05	11,04	10,80	8,24
Eiweiß . . . . .	38,5	46,1	33,1	72,4	70,80	63,90
Fett . . . . .	46,5	29,5	22,5	18,0	1,5	0,7
Lactose . . . . .	43,5	24,6	38,7	7,7	0,0	0,0
Asche . . . . .	7,30	8,45	6,55	9,20	9,50	9,60
Cl, als NaCl . . . . .	1,40	2,42	2,16	4,71	4,81	5,13
E. . . . .	—0,550°	—0,560°	—0,550°	—0,540°	—0,510°	—0,510°
n <sub>D</sub> <sup>15</sup> . . . . .	1,3434	1,3438	1,3428	1,3382	1,3499	—
Spez. Widerstand bei 18°	240	—	—	—	116	153 Ohm.

Die von einer tuberkulösen Zitze gelieferte Milch geht also unmerklich von der normalen Zus. zu der des Blutserums über. Wenn die Krankheit weit vorgeschritten ist, läßt das Milchdrüsenewebe ohne irgendwelche Veränderung alles passieren, was das Blut ihm zuführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 644—45. [18/10.\*.]

DÜSTERBEEN.

**A. Monvoisin**, *Die Acidität der Milch der tuberkulösen Kühe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Acidität der normalen Milch, ermittelt durch Titration mit Kalkwasser in Ggw. von Phenolphthalein, ist eine Folge der gel. CO<sub>2</sub>, des Caseins, der sauren Salze und einer geringen Menge N-haltiger SS. Diese normale Acidität, welche als Milchsäure berechnet zwischen 1,4 und 1,9 g pro l schwankt, nimmt bei der Milch der an Milchdrüsentuberkulose erkrankten Kühe merklich ab, selbst dann schon, wenn das Aussehen der Milch noch völlig unverdächtig, u. die Tuberkulose äußerlich noch nicht erkennbar ist. Die Ursachen der Abnahme der Acidität sind in einer fortwährenden Abnahme der gel. CO<sub>2</sub> u. einer raschen Verminderung des Caseingehaltes zu suchen. Mit der Abnahme des Caseingehaltes geht ein Sinken

des Gehaltes an sauren Salzen Hand in Hand. — Ist die Milchdrüsenentzündung durch Streptokokken oder andere Mikroorganismen hervorgerufen, so wird ein Teil der Lactose rasch in Milchsäure verwandelt, wodurch die Acidität bis auf 11 g S. pro l steigen kann. Die Tuberkelbacillen bilden dagegen keine Milchsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 695—98. [26/10.\*]) DÜSTERBEHN.

J. Thöni und O. Altmann, *Über das Vorkommen von gefärbten, makroskopischen Bakterienkolonien in Emmentaler Käsen*. Unter den fehlerhaften Erscheinungen, denen man gelegentlich bei Emmentaler Käsen begegnet, ist eine Gruppe derselben durch punktierte, von der n. Farbe der Schnittfläche abweichende Färbung gekennzeichnet. Die kugeligen, punktförmig gebildeten Bakterienkolonien, die im Käseteig eingebettet sind, haben keine einheitliche Natur. Die schwärzlichen Punkte bestehen aus Kolonien, welche dem Bact. Güntheri Lehm. (Bact. lactis acidi Leichm.) angehören, während sich die braunen und roten Punkte aus Bakterien zusammensetzen, die den von v. FREUDENREICH u. JENSEN entdeckten Propionsäurebakterien sehr nahe stehen. Da die letzteren farblos sind, wird man kaum von Identität sprechen können, weshalb Vf. den gefundenen Organismen die Namen *Bacterium acidi propionici var. fuscum* und *acidi propionici var. rubrum* gegeben haben. Die aus den schwarzen Punkten isolierten Reinkulturen erwiesen sich auf den verschiedenen Nährböden nicht als eigentliche Farbstoffbildner; eine Erklärung der Ursache, warum die betreffenden Kolonien im Käse einen grauen bis schwärzlichen Farbenton annehmen, kann zurzeit noch nicht gegeben werden. Nach dem Genuß von Käse, der mit erwähnten Fehlern behaftet war, sind Verdauungsstörungen nicht aufgetreten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 25. 8—29. 9/11. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchw. u. bakter. Anstalt.) PROSKAUER.

J. König und A. Splittgerber, *Die Bedeutung des Fischfleisches als Nahrungsmittel*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 497—537. — C. 1909. II. 643.) BRAHM.

## Medizinische Chemie.

Leo Pollak, *Kritisches und Experimentelles zur Klassifikation der Glucosurien*. (Vgl. S. 1766.) Vf. gibt folgende Einteilung der experimentellen Glucosurien: A. Glucosurie infolge Nierenwrkg., a) ohne Hyperglucämie (Phlorrhizin), b) mit oder ohne Hyperglucämie (Nierengifte, Uran, Cantharidin). B. Glucosurie infolge Hyperglucämie, a) unabhängig vom Glykogengehalt der Organe (Pankreasdiabetes), b) abhängig vom Glykogengehalt und bedingt durch Sympathicusreizung. α) Zentrale Sympathicusreizung (analog der Piquure): Kaffein, Strychnin, sensible Nervenreizung, Asphyxie. β) Periphere Sympathicusreizung: Adrenalin, Asphyxie. Diese Einteilung stützt sich zum Teil auf die Unterss. anderer Autoren, zum Teil auf das vom Vf. geprüfte Verhalten einiger glucosurischer Mittel nach Splanchnicotomie. Erzeugte ein Mittel nach Splanchnicotomie Glucosurie, so war eine zentrale Wrkg. ausgeschlossen. Kaffeinglucosurie kam nach Splanchnicotomie nicht mehr zustande. Adrenalin und Uran wirkten auch nach Splanchnicotomie noch glucosurisch. — Die Verss. waren an Kaninchen ausgeführt. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 61. 376—86. 2/11. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

M. Nishi, *Über den Mechanismus der Diuretینگlucosurie*. Im Anschluß an das von L. POLLAK (vgl. vorsteh. Ref.) beobachtete Ausbleiben der Diuretینگlucosurie nach beidseitiger Splanchnicotomie untersucht Vf. das Verhalten der Diuretin-

*hyperglycämie*, in ihrer Abhängigkeit von den Nebennieren und der Splanchnicusinnervation. Nach den Versuchsergebnissen wird bei der Diuretishyperglycämie der von Diuretin auf das Zentrum ausgeübte und in den Sympathicus geleitete Reiz nicht direkt zur Leber geleitet, sondern dieser geht zuerst in der Bahn des linken Splanchnicus zu den Nebennieren. Von den Nebennieren aus wird dann die Leber zur Zuckerbildung aus den Glykogenvorräten angeregt, entweder auf chemischem Wege durch Vermehrung der Adrenalinsekretion, oder auf nervösem Wege. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 401—17. 2/11. Wien. Pharmak. Inst.)

GUGGENHEIM.

E. Neubauer, *Über das Schicksal der Milchsäure bei normalen und phosphorvergifteten Tieren* (vgl. S. 1767). Die Tiere (Kaninchen) erhielten subcutan 2,5 bis 4,5 g inaktiven Natriumlactats. Die Best. der im Harn ausgeschiedenen, in Ä. l. SS., speziell der ausgeschiedenen Milchsäure, ergab folgende Feststellungen: Normalkaninchen verbrennen Milchsäure nicht restlos zu CO<sub>2</sub> und W. Zugeführte Milchsäure steigert vielmehr den für gewöhnlich sehr konstanten Gehalt des Harns an überflüssigen SS. Der nicht verbrannte Teil wird teilweise als Milchsäure (Gärungs- und Linkmilchsäure), teilweise in Form anderer, in Ä. l. SS. ausgeschieden. Bisweilen tritt gar keine Milchsäure in den Harn über. Phosphorvergiftete Kaninchen verhalten sich Milchsäuremefuhr gegenüber fast wie normale. Der Anteil der Milchsäure an der Gesamtmenge der in Ä. ll. SS. ist gegenüber dem Normaltier, dem Milchsäure zugeführt wurde, kaum erhöht.

Da das Phosphortier Milchsäure in normaler Weise zu verbrennen vermag, können Fütterungsverm. keinen sicheren Aufschluß geben über den Übergang des Glykogens in Milchsäure, bzw. über die Abstammung der Milchsäure aus Kohlenhydraten oder Eiweiß (Alanin). Vgl. konnte an normalen und Phosphortieren weder bei Zucker- noch Alaninmefuhr im Harn eine Verzehmung der in Ä. l. SS. nachweisen.

Zur Best. der in Ä. l. SS. wurde der konz. Harn mit Phosphorsäure angesäuert und mit Ä. so lange extrahiert, bis im Laufe von 24 Stdn. nur minimale Säuremengen übergiengen. Die Extrakte wurden eingedampft, der Rückstand in W. aufgenommen und der Säure-, bzw. Milchsäuregehalt in aliquoten Teilen der Lag. durch Titration, bzw. B. des Zinksalzes bestimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 387—400. 2/11. Wien. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Über die entgiftend-wirkende Wirkung des Papains und des Milchsafte von Ficus carica*. Das Papain des Handels schwächt nicht bloß, wie MAZIE behauptete, das Wutgift, sondern es zerstört dasselbe; ebenso verhält sich, und zwar noch viel energischer der Milchsafte von Ficus carica. Diese Wirkg. wird wahrscheinlich nicht bloß durch die Aktivität des proteolytischen Enzyms veruracht, sondern auch durch Substanzen, die dem Enzym beigemischt sind. Man kann daraus wieder schließen, daß die proteolytischen Enzyme wirkungslos gegenüber der lebenden Zelle sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 265 bis 268. 30/10. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

## Agrikulturehemie.

Chr. Barthel, *Bodenbakteriologische Untersuchungen*. Die Peptonspaltung kann als geeignetes Maß für das Fäulnisvermögen des Bodens beibehalten werden. Jedoch muß man, sowohl was das hierzu verwendete Peptonpräparat, als auch die Temp., die Boden- u. Lösungsmenge, die Versuchszeit u. besonders die Methode der Probeentnahme angeht, ein Übereinkommen unter den auf diesem Gebiete tätigen

Forschern rustande zu bringen suchen. Dies gilt auch für die Feststellung des Nitrifikations-, Denitrifikations- u. des N-Assimilationsvermögens des Bodens.

Bei Nachprüfung der verschiedenen Methoden zur Best. des Nitrifikationsvermögens des Bodens zeigte es sich, daß es nicht möglich war, mit den von REMY, EHRENBERG u. Anderen angewandten Verf. irgend welche Resultate zu erlangen. Vf. kritisiert die Verf. von BUHLERT u. FICKENDEY und von BOULLANGER und MASSOL auf Grund eigener Nachprüfungen und hält die Methode der letztgenannten für die geeignetste zur Vornahme von Nitrifikationsverss. Bezüglich der Denitrifikation fand Vf. einen sehr gleichmäßig verlaufenden Prozeß bei Verwendung der GILTAYschen Leg. In einer großen Anzahl von Fällen wurden Salpeterbestst. mit Diphenylamin vorgenommen. Die Empfindlichkeit dieser Rk. lag zwischen 0,01 und 0,03 mg Salpeter-N in 60 ccm Leg.; diese Zahl dürfte also die Grenze für die Empfindlichkeit der Diphenylaminrk. darstellen. — Bei den Denitrifikationsverss. konnte dieselbe Beobachtung gemacht werden wie hinsichtlich des Fäulnis- u. des Nitrifikationsvorganges, daß nämlich die Intensität nicht einmal in der allerkältesten Jahreszeit im geringsten geschwächt zu sein scheint. — Die bei den N-Assimilationsverss. gewonnenen Resultate haben den Beweis geliefert, daß die REMYSche Methode, in gewissen Einzelheiten modifiziert, verwendbare Ergebnisse liefert, sofern ihr Wert als Methode in Betracht kommt. Ob das Verf. aber auch völlig zweckdienlich ist, wenn es auf die Erforschung verschiedener Böden in bakteriologischer Hinsicht, entweder an sich, oder in Verb. mit Kulturverss., ankommt, darüber wird Vf. sich in einer späteren Arbeit äußern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 25. 103—25. 9/11. Stockholm. Bakteriolog. Lab. der Zentralanst. f. landw. Versuchswes.) PROSKAUER.

H. Svoboda, Die Apendüngungsversuche in Kärnten. Vf. berichtet über Düngungsverss. auf 10 meistens neu angesäten *Alpeiden*, welche die Rentabilität der Kunstdüngung zur Aufbesserung der Stallmistdüngung nachweisen und zu praktischen Erfahrungen auf diesem Gebiete führen sollten. Die Ergebnisse der ersten beiden Jahre berechtigen zum Teil noch nicht zu allgemeinen Schlußfolgerungen, lassen jedoch erkennen, daß durch Stallmist, Kunstdünger u. besonders durch Stallmist + Kunstdünger ganz außerordentliche Ertragssteigerungen erzielt werden können, die zu weiteren Verss. anspornen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 697—712. Oktober. Klagenfurt. Landes-Vers. u. Lebensmittel-Unters.-Anst.) MACH.

Paul Ehrenberg, Weitere Mitteilungen über die Zusammensetzung des Heues von Spüljauche-Rieselwiesen. (S. Landw. Vers.-Stat. 68. 19; C. 1908. I. 1416.) Die Vermutung, daß der geringe CaO-Gehalt von Rieselheuen in der Entkalkung des Bodens durch den Rieselbetrieb begründet ist, wurde durch die Ergebnisse von Kalkungsverss. auf Rieselfeldern mit ziemlicher Sicherheit bestätigt. Der  $P_2O_5$ -Gehalt der Heuproben von den Rieselwiesen war wiederum sehr hoch im Vergleich mit Naturwiesenheuen. Das Verhältnis von CaO :  $P_2O_5$  dreht sich bei Rieselheuen direkt um. Die Rohnährstoffanalysen zeigten wieder, daß der Gehalt des Rieselheues an Rohasche, Rohprotein, Eiweiß und auch an Rohfett höher, der an Rohfaser erheblich niedriger war, als der von Naturheuen. Die Trockensubstanz der Rieselheuproben enthielt im Mittel 0,423% Nitrat-N (0,253—0,572%) gegen 0,006 im Naturheuen.

Weitere Unterss. behandeln die Zus. von eingesäuertem Rieselheuen, die durch die Einsäuerung bedingten Substanz- und Nährstoffverluste und die Zus. von auf Rieselfeld im Gemisch mit Gras gebautem Klee von Lodi, welcher für Rieselbetrieb wertvolle Eigenschaften besitzt. (Landw. Vers.-Stat. 71. 263—86. 30/10. Breslau.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**W. Vaubel, Über den Glühverlust des Schwerspat.** Der Vf. kann die Angabe BUNSENS bestätigen, daß *Bariumsulfat* in der Bunsenflamme eine teilweise Dissoziation erleidet, indem  $H_2SO_4$  zum Teil verflüchtigt wird, und der Rückstand nach einstündigem Glühen alkal. Rk. zeigt. Dabei entsteht, selbst ohne Vorhandensein von Kohle, in verhältnismäßig beträchtlichen Mengen  $BaS$ , was von Bedeutung ist für die Best. von  $H_2SO_4$  oder  $Ba$  als  $BaSO_4$ , weshalb meist ein gelindes Glühen vorgeschrieben wird. Bei gewissen Schwerspaten entweichen außerdem unter starkem Sprühen u. Knistern bei höherer Temp. gasförmige Stoffe (bis 0,5–0,7%), meist *Kohlensäure*. Bei einer Probe mit 0,4% Gewichtsverlust entfielen 0,246% auf bei 100° entweichendes  $W$ . und 0,154% auf  $CO_2$ , falls beim Glühen eine sonstige Zers. nicht eingetreten war; davon ließen sich mittels des am Verbrennungrohr angeschlossenen Kaliapp. 0,09% u. 0,06% Verlust bei weiterem Glühen im Platintiegel nachweisen. — Die Einschlüsse im Schwerspat bestehen danach anscheinend aus fast reinem  $CO_2$ , was einen Fingerzeig auf die Art der B. der Lager gibt. (Chem.-Ztg. 33. 1121–22. 21/10. Darmstadt.)

BLOCH.

**J. F. Saehel, Über den Glühverlust des Schwerspat.** Der Vf. weist darauf hin, daß viele Schwerspatsorten organ. Substanz (Bitumen) wie auch Calciumcarbonat enthalten, welche den Glühverlust bedingen können. Deutscher Mineralschwerspat zeigte bei 4-stünd. Erhitzen bei 105° einen Trockenverlust von 0,01–0,02% u. der getrocknete Spat nach 1-stünd. Glühen im Platintiegel über mäßig großer Bunsenflamme 0,03%, nach weiterem 1-stünd. Glühen über starker Flamme 0,04%. Das meist angeführte Verhalten des Schwerspats, in der Lötrohrflamme stark zu dekrepitieren, hat der Vf. bei fein gepulvertem, trockenem Schwerspat niemals wahrgenommen. Der Annahme VAUBELS (vgl. vorst. Ref.) könnte man erst dann beipflichten, wenn der Nachweis erbracht ist, daß die untersuchten Schwerspate weder organ. Substanz, noch  $CaCO_3$  enthalten, was vielleicht durch Glühen im N-Strom festzustellen ist. (Chem.-Ztg. 33. 1168. 4/11. [24/10.] Düsseldorf.)

BLOCH.

**W. Vaubel, Über den Glühverlust des Schwerspat.** Bei den Unters. des Vfs. handelte es sich entgegen SACHELS Annahme (vgl. vorst. Ref.) um ein von organischer Substanz u.  $CaCO_3$  freies Material. (Chem.-Ztg. 33. 1221. 18/11. Darmstadt.)

BLOCH.

**G. A. Blanc, Das Thorium in seiner Bedeutung für die Radioaktivität der Erde.** Zusammenstellung der Resultate früherer Arbeiten, vgl. S. 923. (Le Badium 6. 306–7. Oktober. [17/10.] Rom. Physik. Inst. d. Univ.)

BUGGE.

**R. Spallino, Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers von Amerino bei Acquasparta in Umbrien.** Das Wasser von Amerino zeigte alkal. Rk. und eine Temp. von 13,8–13,9°. Die Zus. ist nachstehende:

Natrium . . . . .	0,00435	Kohlensäure, gebunden . . . . .	0,14810
Kalium . . . . .	0,00396	„ halbgebunden . . . . .	0,14810
Lithium . . . . .	0,00003	„ frei . . . . .	0,09590
Calcium . . . . .	0,14339	Sauerstoff . . . . .	0,00755
Magnesium . . . . .	0,00363	Stickstoff . . . . .	0,02212
Eisen . . . . .	0,00076	Arsen, Titan, Mangan . . . . .	Spuren
Aluminium . . . . .	0,00006	Strontium, Brom, Jod . . . . .	„
Chlor . . . . .	0,01471	Phosphorsäure, Borsäure, Sal-	
Schwefelsäure ( $SO_4$ ) . . . . .	0,01772	petersäure . . . . .	„
Kieselsäure ( $SiO_2$ ) . . . . .	0,01027		
		Im Liter:	0,62065

(Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 425–32. Sept. Rom. Chem. Inst.)

BRAHM.

## Analytische Chemie.

**L. Barthe**, *Jahresbericht über die analytische Chemie*. Bericht über die Publikationen des Jahres 1908 auf dem Gebiete der analytischen Chemie. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 529—33. Sept. 601—7. Okt.)  
DÜSTERBEHN.

**H. Rosset**, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Fluors in Nahrungsmitteln*. Das Verf. beruht auf der Ätzwirkg. der HF auf Glas. Das aus Pb hergestellte Entwicklungsgefäß besitzt Erlenmeyerform, Höhe 55 mm, obere lichte Weite 15 mm. Die Öffnung des Gefäßes wird mittels Gummidichtung durch eine Glasplatte, auf der ein Kühlgefäß (Höhe 60 mm) aus Messing dicht aufsitzt, fest verschlossen. Auf diese Weise wird jedem Verluste an HF vorgebeugt, und es werden die geringsten Mengen davon erkennbar. Da außerdem die zu ätzende Oberfläche stets von gleicher Größe ist, so sind die Ergebnisse vergleichbar und gestatten auch eine Schätzung der vorhandenen Menge HF durch Vergleich mit Ätzungen bekannter Mengen davon. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 365—66. 15/10. Caen. Lab. de chimie générale de la Faculté des sciences de l'Université.)  
RÜHLE.

**B. Kobert**, *Einige Notizen über die Bedeutung und den biologischen Nachweis von vegetabilischen Agglutininen und Hämolytinen*. I. Das nach WIENHAUS (S. 549) aus Sojabohnen hergestellte Phasin liefert z. B. mit Kaninchenblut eine Agglutination der Blutkörperchen, welche der durch Ricin erzeugten täuschend ähnlich ist. Nach Verss. mit Assmann wirkt das Ricin jedoch auch auf das Blut von Tierarten, welche vom Sojaphasin nicht agglutiniert werden. Auch durch Einspritzung unter die Haut läßt sich Soja- und Schminkebohnenphasin vom Ricin unterscheiden, das noch in Dosen von 0,1 mg erwachsene Kaninchen sicher tötet, während vom Phasin 10 mg-Dosen unwirksam sind.

II. Zum Nachweis von Ricin in Futtermitteln pulverisiert man 20 g, behandelt mit 50—100 ccm 0,9% ig. NaCl-Lsg. und je 5—10 Tropfen Toluol u. Chlf. 24 Std. bei 38° unter Umrühren, mischt das Filtrat mit dem gleichen Volumen 96% ig. A. und trocknet den mit A. und Ä. gewaschenen Nd. im Vakuum. Den Rückstand verreibt man mit mindestens der 10 fachen Menge 0,9% ig. NaCl-Lsg., filtriert nach 24 Stdn., gibt einen Teil des Filtrats zu 10 ccm einer Mischung von 0,2 ccm defibriniertem Blut und 9,8 ccm 0,9% ig. NaCl-Lsg. und spritzt den andern einem Kaninchen unter die Haut. Bei minimalem Ricingehalt kann die Blutprobe unendlich werden, während das Kaninchen nach mehreren Tagen doch noch erkrankt und stirbt.

III. In einer anscheinend stark erhitzten Probe Mowramehl konnten 10—11% Bassiasaponin nachgewiesen werden, das für Kaninchen keineswegs ungiftig war und schon in mg-Dosen hochgradig hämolytisch wirkte. Die von KELLNER beobachtete schlechte Ausnutzung des nährstoffreichen Mowramehls durch Hammel kann daher durch die Ggw. des die Magendarmschleimhäute und vielleicht auch die Verdauungsfermente schädigenden Saponins bedingt sein. Durch Ausziehen des als Waschmittel verwertbaren Bassiasaponins mit 70% sd. A. ließe sich die Ausnutzbarkeit des Mowramehls vielleicht erhöhen.

IV. Die Unterss. von BRANDL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 245; C. 1906. I. 1350) über Kornradensaponine haben frühere Befunde von Vf. und KRUSKAL (Arbb. d. pharmakol. Inst. Dorpat 1891. 89) bestätigt u. erweitert. Die Behauptung, daß die Giftigkeit der Kornrade bei innerlicher Darreichung an Haus-

tiere nicht erwiesen sei, ist daher zurückzuweisen (s. auch HALBERKANN: S. 835). (Landw. Vers.-Stat. 71. 257—61. 30/10. Rostock.) MACH.

**A. Siebenschuh**, *Chrombestimmung in Eisen und Stahl*. Vf. ergänzt die Ausführungen von FISCHBACH (Stahl u. Eisen 29. 248; C. 1909. I. 1115) durch Bemerkungen über die *Titration der Chromsäure*. Zweckmäßiger wird die abpipettierte Chromlsg. zuerst mit 10 ccm HCl (1,19) angesäuert, dann 20 ccm KJ-Lsg. (1 : 15) zugesetzt und sofort titriert, indem erst Thiosulfatlsg. (ca.  $\frac{1}{100}$ -n.) in geringem Überschuß (nur 2—3 ccm), danach 5 ccm Stärkelsg. zugesetzt und mit Jodlsg. zurücktitriert wird. Der Wirkungswert der *Natriumthiosulfatlsg.* (durch umkrystallisiertes und bei 130° getrocknetes  $K_2Cr_2O_7$  bestimmt) bleibt lange konstant, wenn man die Lsg. zuvor 14 Tage stehen läßt und sie vor Sonnenlicht schützt. Für die Stärkelsg. löst Vf. 10 g (in W. l.) Stärke in 1000 ccm W., kocht, bis die Lsg. wasserhell ist, und fügt nach dem Erkalten 25 ccm Kalilauge (100 g in 1000 ccm) zu; diese Lsg. gibt ein schönes Blau und kein schmutziges Violett. — Hieran schließt sich eine Polemik zwischen A. Siebenschuh einerseits und P. Fischbach andererseits über die *Bestimmung des Chroms nach der Zinkoxydmethode*. (Stahl u. Eisen 29. 1692—94. 27/10.) GROSCHUFF.

**F. Falco**, *Mitteilung zur Trennung von Mangan und Chrom*. Vf. hat die Verf. von KASNER (Arch. der Pharm. 232. 229; C. 94. I. 1162) und von DITTRICH und HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 284; C. 1903. I. 537) nachgeprüft und dabei folgendes gefunden. Die letztere Methode gab bei genauem Einhalten der gegebenen Vorschrift ausgezeichnete Resultate, jedoch erhielt Vf. einige Male bei der Fällung mit Ammoniumpersulfat aus unbekanntem Gründen eine Lsg., in der der zuerst ausgeschiedene Mangan-Nd. äußerst fein suspendiert blieb, so daß die Beendigung der Fällung selbst nach vielstg. Erwärmen nicht erkannt werden konnte. — Das Verf. von KASNER ist nur dann brauchbar, wenn der Mn-Gehalt 0,01 g nicht wesentlich übersteigt, und nachstehende Arbeitsweise befolgt wird. Man löst die Substanz in einem hohen Becherglase auf, setzt so lange  $Na_2O_2$  in kleinen Portionen zu, bis die durch den  $MnO_2$ -Nd. getrübe Fl. gelbe Färbung zeigt, erwärmt, bis sich der Nd. in braunen Flocken abgesetzt hat, dekantiert vorsichtig, kocht mehrmals mit W. bis zum Verschwinden der Chromatr. aus u. bringt dann den Nd. aufs Filter, ohne sich um die Loslösung der an der Wandung haftenden Teilchen besonders zu bemühen. Man löst jetzt den Filterinhalt durch Übergießen mit ca. 20% ig. w. HCl auf, gießt die Lsg. in das Becherglas zurück, wobei auch der anhaftende Nd. gel. wird, versetzt mit Bromwasser bis zur stark braunen Färbung, dann mit überschüssigem  $NH_3$  und erhitzt zum Sieden. Man sammelt das ausgeschiedene Manganomanganit auf einem Filter und gibt Filtrat und Waschwässer zur Natriumchromatlsg. Den Nd. bringt man als  $Mn_2O_4$  zur Wägung. — Diese Modifikation ist auch bei einem Gehalt von 0,02 g Mn noch anwendbar, wenn man vor der Fällung mit Brom und  $NH_3$  nochmals eine solche mit  $Na_2O_2$  einschiebt. Zu diesem Zwecke löst man den Nd. in  $SO_2$ -haltiger HCl, verjagt die  $SO_2$  u. neutralisiert die S. vor dem  $Na_2O_2$ -Zusatz. (Arch. der Pharm. 247. 431—36. 28/10. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Joh. A. Ezendam**, *Die Methode von E. Schaffnit zur Schätzung der Verunreinigungen von Leinsamenpreßkuchen durch fremde Samen oder Früchte*. Das Verf. von SCHAFFNIT (Landw. Vers.-Stat. 67. 50) liefert nach den Unterss. des Vfs. weit weniger genaue Resultate als das Verf. der niederländischen Versuchsstationen (s. SCHOUTE: S. 152). Wird die Methode jedoch etwas abgeändert (Anwendung eines 0,5 mm Siebes und eines Präpariermikroskopes nach NEBELTHAU), so ist sie

genauer als die niederländische, die indessen viel weniger zeitraubend und, da sie praktisch mehr als hinreichend genügt, vorzuziehen ist. (Landw. Vers.-Stat. 71. 287—98. 30/10. Wageningen. Botan. Vers.- u. Samenkontrollstat.) MACH.

**Carlo Cervello**, *Das phosphorwolframsaure Natrium als Reagens auf Harnsäure und sonstige reduzierende Körper*. Von A. RICHAUD u. BIDOT (Nouveaux remèdes 1909. Nr. 7) war eine durch Phosphorwolframsäure bewirkte Blaufärbung des alkal. Harns auf dessen Gehalt an Ferrosalzen zurückgeführt worden. Nach der Ansicht des Vfs. ist diese Vermutung unrichtig, da der Eisengehalt des Harns zu gering ist, um die Rk. hervorzurufen. Diese basiert vielmehr auf der reduzierenden Wrkg. der Harnsäure, welche in alkal. Lsgg. von 1 : 20000 noch Blaufärbung der Phosphorwolframsäurelsg. bewirkt. Die Rk. tritt mit anderen reduzierenden Mitteln (Traubenzucker, Hydroxylamin, Morphin etc.) in derselben Weise ein. Die Blaufärbung geht unter der Einw. des Luft-O allmählich in Grün und dann ins Rötliche über. Die Salze der Molybdänsäure geben die Rk. ebenfalls, doch schwächer. Die Rk. ist zum raschen Erkennen der Steine aus harnsauren Salzen verwertbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 434—37. 2/11. Palermo. Pharmakol. Inst. d. Kgl. Univ.) GUGGENHEM.

**F. W. Hinrichsen**, *Über die direkte Kautschukbestimmung in Weichgummiwaren*. Vf. weist die Einwände von AXELROD (S. 940) zurück. (Chem.-Ztg. 33. 928. 2/9. [24/8.]) ALEXANDER.

**F. W. Hinrichsen**, *Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen*. Vf. weist die Einwände zurück, die FRANK und MARCKWALD (S. 1085) gegen das von HINRICHSEN und MANASSE (S. 939) angegebene Verf. zur Best. der Füllstoffe in Kautschukwaren erhoben haben. (Chem.-Ztg. 33. 979—80. 16/9.) ALEXANDER.

**Fritz Frank und Eduard Marckwald**, *Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen*. Fortsetzung der Polemik (vgl. S. 1085) gegen HINRICHSEN. (Chem.-Ztg. 33. 1061. 5/10. [24/9.]) ALEXANDER.

**F. W. Hinrichsen**, *Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen*. Polemische Bemerkungen zu den Ausführungen von FRANK und MARCKWALD (vgl. das vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 33. 1061. 5/10. [27/9.]) ALEXANDER.

**H. Beck**, *Über die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile von Steinkohlen*. Für die Beurteilung der Koksausbeuten von Steinkohlen im Großbetriebe werden Tiegelproben niemals zuverlässige Zahlen geben; der Wert einer Verkokungsprobe im Tiegel besteht vielmehr vorwiegend darin, durch analytisch genau festzulegende Zahlen den Flüchtigkeitsgrad der Steinkohle im Tiegel zu ermitteln.

Die erhaltenen Zahlenwerte bezeichnet man zweckmäßig als *Tiegelflüchtigkeit* u. versteht darunter die Menge flüchtiger Bestandteile, die 100 Tle. der reinen Kohle, also nach Abrechnung des Wasser- und Aschegehaltes, bei langsamer und gleichmäßiger Verkokung im Pt- oder Porzellantiegel nach folgender Vorschrift liefern: Die feingepulverte Kohle wird in einer Menge von etwa 1—5 g in einem Pt- oder Porzellantiegel, der mit einem gutschließenden, durchlochtem Deckel bedeckt ist, zunächst für einige Sekunden mit voller Flamme erhitzt, um die Gasentw. einzuleiten. Alsdann wird nach eingetretener Entflammung der Entgasungsprodd. die Geschwindigkeit der Entgasung sofort durch Verkleinern der Flamme so eingestellt, daß die entweichenden Gase bei Annäherung einer kleinen Zündflamme gerade aufflammen, ohne allein fortzubrennen. Diesen Stand der Entgasung muß man zu erhalten suchen. Läßt sich das Gas aber unter diesen Umständen nicht mehr ent-

flammen, dann erhitzt man noch 1 Min. mit voller Flamme. Es entweichen dann noch  $H_2$ -reiche Gase, die mit nichtleuchtender, gelblicher Flamme verbrennen. Der Schluß dieser letzten Periode der Entgasung wird durch das Erlöschen der gelben Flamme angezeigt. Von der Oberseite des Tiegels soll ein etwa vorhandener Beschlag abbrennen; die Innenseite, sowie die Seitenwände des Tiegels sollen mit einem Ansatz von Kohlenstoff bedeckt bleiben.

Das Verf. liefert bei der gleichen Probe in verschiedenen Laboratorien jederzeit übereinstimmende Zahlen, deren Unterschiede meistens weniger als 0,1% betragen und nur selten 0,2% überschreiten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 960—62. 31/10. Oberhausen. Rhld. Hauptlab. der Bergbaugesellch. Concordia.) LEIMBACH.

## Technische Chemie.

L. H. Baekeland-Yonkers, *Drei Jahre Praxis mit der Townsendschen Zelle.* Der Vf. hat die TOWNSENDSche Zelle zur elektrolytischen Darst. von Ätznatron und Chlor (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 746; C. 1907. I. 1370) drei Jahre lang im technischen Betrieb beobachtet und bewährt gefunden. Die Zellen neuester Konstruktion können mit 5000 Amp. belastet werden, und zwar mit einer Stromdichte von 1 Amp. pro Quadratzoll. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Zellen bis zum beginnenden Angriff der Graphitanoden belastet. Die Diaphragmen müssen etwa alle 30 Tage gereinigt werden. Die Anodenfl. enthält dann praktisch weder Chlorat noch Hypochlorit, die Kathodenlauge etwa 20% NaOH bei 96% Stromausbeute. Nach dem Eindampfen enthält man ein weißes Endprodukt mit 76—77,5% NaOH, 2%  $Na_2CO_3$  und sehr wenig NaCl. (Chem.-Ztg. 33. 1125—26. 23/10. New-York.) SACKUR.

Ed. Bonjean, *Sterilisierung des Wassers durch Ozon. Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen und deren Metallverbindungen (Eisen und Blei).* (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 587—88. Okt. — C. 1909. II. 565.) DÜSTERBEHN.

B. Schaller, *Die Glasindustrie in Jena.* Vortrag über die Fortschritte seit 25 Jahren. (Chem.-Ztg. 33. 1005—6. 23/9.; Sprechsaal 42. 614—18. 21/10. [20/9.\*] Jena.) BLOCH.

S. Wologdine, *Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit, Porosität und Gasdurchlässigkeit der feuerfesten Materialien.* (Vorläufige Mitteilung vgl. Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale 1908, Juni-Heft; Sprechsaal 41. 454. [1908]; cf. ferner LE CHATELIER u. WOLOGDINE. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 49; C. 1908. I. 1027.) Vf. untersuchte verschiedene landläufige feuerfeste Produkte (ordinäre feuerfeste Massen, Fußbodenfließenmasse, Retortenmasse, Bauxit, Kieselsäure, Magnesia, Magnesit, Euböamagnesia, Euböamagnesia mit Ton von Vallauris, Glashafenmasse, Carborundum, Graphit, Chromit, Chromit mit Ton, Kieselgur, Tonzeug (Steinzeug, Porzellan [pâte nouvelle, pâte dure]), Tongut (Tongutmasse [weiße und rote Scherben], Ton von Vallauris, leichter Ton) in Form runder Scheiben (19 cm oberem, 16,2 cm unterem Durchmesser, 5 cm dick) auf ihre Wärmeleitfähigkeit. Die Platten wurden auf der einen Seite durch einen Gasofen (Beschreibung s. im Original) auf bestimmte Temp. erhitzt und der zur anderen Seite hin fließende Wärmestrom mittels Pt-PtRh-Thermoelemente, die sich an verschiedenen Stellen der Scheibe in verschiedenen tiefen Löchern befanden, und die an die Außenseite gegebene Wärmemenge mittels eines geeigneten Calorimeters mit Wasserdurchlauf (Beschreibung s. im Original) bestimmt. Bei den meisten Ziegeln ändert sich die Wärmeleitfähigkeit zwischen 500 und 1000° mit der Temp., die

Unterschiede zwischen den äußersten Zahlen sind nicht sehr groß, weshalb man für die Praxis die Mittelwerte der einzelnen Koeffizienten als Wärmeleitkoeffizienten (g-Cal. für  $1^{\circ}$  Temperaturunterschied, 1 qcm Oberfläche und 1 cm Dicke pro Sek.) nehmen kann. Alle tonigen Massen haben beinahe denselben Koeffizienten 0,003, die feuerfesten, hochgebrannten Ziegel den Koeffizienten 1,0045. Die Silicasteine leiten die Wärme schlechter als die Tonziegel, wenn sie nicht stark gebrannt, d. h. teilweise in Tridymit übergeführt sind. Die Wärmeleitfähigkeit der Magnesiaziegel (Koeffizient 0,0058) ist, annähernd zweimal, die des Carborundums (0,0150) und Graphits (0,0141) ca. 5-mal so groß wie die der Tonziegel. Für alle Ziegel ist die Wärmeleitfähigkeit nach längerem Brennen bei höherer Temp. (z. B.  $1300^{\circ}$ ) größer (sie wächst mit der Brenntemp.).

Vf. schnitt dann aus den Scheiben Zylinder (Höhe gleich der Dicke der Scheiben, Durchmesser ca. 4 cm) heraus u. bestimmte die D., die Porosität (Quotient aus der Differenz zwischen den Gewichten der mit W. gesättigten und dann bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe u. dem Gewicht der letzteren in Gew.-% ausgedrückt) und die Gasdurchlässigkeit. Zur Best. der letzteren wurden die zylindrischen Stücke in ein Glasrohr geschoben und dort mit Paraffin eingedichtet. Infolge der mehr oder weniger vollkommenen Umwandlung der Kieselsäure in Tridymit vergrößert sich das Volumen der Silicasteine beim Brennen mit der Zunahme der Brenntemp. (Ziegel bei  $1050^{\circ}$  gebrannt, D. 2,75, bei  $1400^{\circ}$  D. 2,57) ohne Änderung der Porosität. Das Umgekehrte findet bei Magnesia statt (schwach gebrannt D. 3,07, bei  $1300^{\circ}$  D. 3,39). Es liegt hier wahrscheinlich eine allotrope Umwandlung vor, die von einer sehr großen Änderung der Gasdurchlässigkeit begleitet ist. Graphitziegel besitzen große Porosität (25–28%) und sind trotzdem für Gase fast undurchlässig. Die Gasdurchlässigkeit wechselt sogar bei gleichen Massen ganz wesentlich, je nach der Höhe des Brandes, der Feinheit des Kornes etc.; immer ist eine Zunahme der D. beim Brennen mit einer Abnahme der Durchlässigkeit verbunden.

Das Gesetz von SIMONIS: „Die Wärmeleitfähigkeit der tonigen Prodd. ist diejenige der in den Poren eingeschlossenen Luft und nicht die der M. selbst“ scheint sich zu bestätigen. Nur die Steine, welche im Vergleich zu den tonigen u. kiesigen Massen eine ausnahmsweise große Wärmeleitfähigkeit besitzen (Magnesit, Graphit, Carborundum), gehorchen diesem Gesetz nicht. Ferner wächst die Wärmeleitfähigkeit bei gleicher Porosität mit der Gasdurchlässigkeit. Der Wärmeverlust einer horizontalen auf eine gewisse Temp. gebrachten Fläche (durch Strahlung u. Berührung mit der Außenluft) nimmt mit der Temp. erst langsam, dann schneller zu. (Sprechsaal 42. 611–14. 21/10. 627–30. 28/10.)

GROSCHUFF.

A. V. Bleininger und J. K. Moore, *Der Einfluß von Flußmitteln und Nichtflußmitteln auf die Porosität und das spezifische Gewicht von Tonen*. Vf. studierten die Wrkg. verschiedener Zusätze (Feldspat, kohlenaurer Kalk, Eisenoxyd, Flint, Kaolin) auf die Porosität (berechnet nach der Formel von PURDY) und die D.D. von nordamerikanischen Kaolinen, fetten Tonen und Schiefer-tonen, sowie die Abhängigkeit der D.D. und der Porosität von der Brenntemp. (SK 09—SK 6). Die Porositätsbestst. gestatten, den Verglasungsvorgang beim Brennen von natürlichen Tonen und komplexen MM. experimentell zu verfolgen. Verschiedenartige Tone verhalten sich gegen denselben Zusatz in der Hitze verschieden und geben daher verschiedene Porositätskurven, die das bestimmte Charakteristikum eines jeden Materialtypus zeigen. Die Arbeit besitzt vorwiegend technisches Interesse, weshalb Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. (Transact. of Amer. Ceram. Soc. 10. 293—364; nach Sprechsaal 42. 642—44. 4/11. Champaign, Ill.)

GROSCHUFF.

B. Neumann, *Diamanten im Eisen*. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 817—20. 1/11. — C. 1909. II. 662.) HENLE.

B. Neumann, *Metallhüttenwesen*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2181—87. 5/11. 2229—34. 12/11. [16/9.] Darmstadt.) BLOCH.

W. Windisch und G. Van Waveren, *Über das Verhalten der Pentosane beim Mälzen und Maischen*. Auf Grund praktischer Verss. konnten Vf. nachweisen, daß die Gerste beim Weichen eine Menge löslicher Pentosane verliert, die aus den Spelzen ausgelaugt werden. Beim Mälzen findet eine Zunahme an l. Pentosanen statt. Langgewachsene Malze sind reicher an l. Pentosanen wie aus derselben Gerste dargestellte kurzgewachsene Malze, auch sind die Würzen aus ersteren pentosanreicher als die aus kurzgewachsenen Gersten. Während der Gärung werden die Pentosane nicht verändert. Die Pentosane sind nicht imstande, in den im Bier vorkommenden Mengen den Biergeschmack zu verschlechtern. (Wechschr. f. Brauerei 26. 581—85. 6/11.) BRAHM.

F. Schönfeld, *Die künstliche Säuerung des Berliner Weißbiers*. Vf. konnte durch seine Unterss. nachweisen, daß ein wesentlicher Unterschied besteht, ob Hopfen zur Maische zugesetzt und mit den Maischen erst gekocht wird, oder zur Würze und mit der Würze erst gekocht wird, oder ob der Hopfen erst mit W. gekocht wird und dann als Hopfenkochwasser zur Maische oder zur Würze, ohne erst noch einmal gekocht zu werden, zugesetzt wird. Die Hopfenharze erwiesen sich als starke Gifte für Milchsäurebakterien. Durch Zusatz von kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien, Sulfaten u. Chloriden wird die antiseptische Wrkg. des Hopfens zum Teil aufgehoben. Vf. konnte weiterhin nachweisen, daß die Art und der Grad der Säurebildung bei der Weißbierbrauerei nicht nur durch die Gär- und Hefeführung und die Wrkg. der vorhandenen Milchsäurebakterienarten, sondern auch durch die Art und Menge des Hopfenzusatzes und die Länge und Art des Hopfenkochens mit der Maische oder mit W. bedingt werden. (Wechschr. f. Brauerei 26. 585—87. 6/11.) BRAHM.

P. Askenasy, R. Leiser und N. Grünstein, *Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation von Äthylalkohol zu Essigsäure*. Der Zweck der Unters. ist festzustellen, ob die elektrolytische Oxydation von Äthylalkohol zu Essigsäure technisch so billig gestaltet werden kann, daß eine Konkurrenz mit der aus Graukalk erzeugten Säure möglich erscheint. Zu diesem Zwecke wurde sowohl reiner Gärungsalkohol (aus Kartoffelstärke) wie der bei der Vergärung von Rübensaft entstehende verd. Alkohol (8%ig.) in verd. schwefelsaurer Lsg. zwischen Platinnetz- und Elektroden der Elektrolyse unterworfen. Da eine kathodische Einw. auf das Oxydationsprodukt nicht zu befürchten ist, konnte von einem Diaphragma abgesehen werden. Die Menge der gebildeten Essigsäure wurde von Zeit zu Zeit nach Probenentnahme mittels Titration bestimmt, die Temp. wurde durch mehr oder weniger intensive Kühlung zwischen 15 u. 40° variiert. Die Verss. mit Feinsprit ergaben eine Oxydation zu Essigsäure mit fast 80% Stromaubeute und etwa der gleichen Materialausbeute. Bei Anwendung des vergorenen Rübensaftes ist die Ausbeute geringer, wird aber bei Zusatz von Chromsulfat, das als Sauerstoffüberträger wirkt, so verbessert, daß eine technische Verwertung dieses Verf., auch für den verd. A., aussichtsvoll erscheint. Die gebildete Essigsäure wird zweckmäßig auf festes Natriumacetat verarbeitet. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 846—60. 1/11. [27/9.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Untersuchungen über photographische Chemie*. Bei der Benutzung von *Diaminophenol* als *Entwickler* kann man die unterexponierten Platten dadurch verbessern, daß man entweder den Entwickler verdünnt (1 Tl. auf 3 Tle. W.), oder zum Entwickler Natriumsulfit gibt (1 Tl. Entwickler u. 3 Tle. wasserfreies 5%ig. Na-Sulfit). Um die Kontraste zu verstärken, also zur Korrigierung überexponierter Platten, verwendet man nicht *Natriumsulfit*, wie es bisher üblich war, sondern *Kaliumbromid* (0,5 g auf 100 cem Entwickler). Mit *Diaminophenol* als Entwickler sind die erwähnten Korrekturen weniger deutlich als bei Anwendung von *Pyrogallol*. — Die Ggw. von *Blei* in goldhaltigen *Tonfixierbädern* ist nicht die Ursache von Veränderungen von Photographien auf *Ag-Chlorocitratpapier*. Dagegen ist die auf schlechtes Auswaschen zurückzuführende Anwesenheit von *Na-Thiosulfat* für eine unveränderte Aufbewahrung von Nachteil. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 12. 325—28. 31/10. Lyon.) BUGGE.

### Patente.

Kl. 12o. Nr. 215423 vom 16/11. 1907. [13/10. 1909].

Arthur Kötz, Göttingen, *Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Monohalogenstitutionsprodukten hydroaromatischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester*. Das Verf. zur Darst. von  $\alpha$ -Monohalogenstitutionsprodukten hydroaromatischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester besteht darin, daß man *hydroaromatische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester* mit Halogenen oder Halogen abgebenden Mitteln behandelt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Chlor-(1-)cyclohexanon-(2-)carbonsäureäthylester-(I)*,  $C_9H_{18}O_2Cl$ , und von *Brom-(1-)cyclohexanon-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* aus *Cyclohexanon-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* (vgl. LIEBIGS Ann. 358. 183; C. 1908. I. 953). Aus *Methyl-(4-)hexanon-(2-)carbonsäureäthylester* erhält man *Chlor-(1-)methyl-(4-)hexanon-(2-)carbonsäureäthylester-(I)*,  $Kp_{11}$  138°, u. *Brom-(1-)methyl-(5-)cyclohexanon-(2-)carbonsäureäthylester-(I)*,  $Kp_{13}$  149—150°.

Kl. 12o. Nr. 215424 vom 16/11. 1907. [13/11. 1909].

Arthur Kötz, Göttingen, *Verfahren zur Darstellung von di-, bezw. tetrahydrierten Ketonen oder  $\beta$ -Ketonensäureestern oder deren Säuren*. Das Verf. zur Darst. von di-, bezw. tetrahydrierten Ketonen oder  $\beta$ -Ketonensäureestern oder deren SS. besteht darin, daß man die Halogenderivate dieser Körper mit gelinde wirkenden, Halogenwasserstoff bindenden Mitteln behandelt oder diese Körper erhitzt. — Aus *Brom-(2-)cyclohexanon-(1)* entsteht *Cyclohexen-(2-)on-(I)*, aus *Brom-(1-)cyclohexanon (2-)carbonsäureester-(I)* der *Cyclohexadien-(2,6-)ol-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* (vgl. LIEBIGS Ann. 358. 183; C. 1908. I. 953). Ferner ist ausführlich erläutert: Die Überführung von *Brom-(1-)methyl-(4-)cyclohexanon (2-)carbonsäureäthylester-(I)* in *Methyl-(4-)cyclohexadien-(2,6-)ol-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* [*Methyl-(4)  $\Delta$ -2,6-dihydrohomosalicylsäureäthylester*], hellgelbes Öl, das sich an der Luft rot färbt,  $Kp_{15}$  110°. Aus *Dibrom-(1,6-)methyl-(4-)cyclohexen-(2-)ol-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* gewinnt man *Brom-(1-)methyl-(4-)cyclohexadien-(2,5-)ol-(2-)carbonsäureäthylester-(I)* [*Brom-(1-)methyl-(4-)  $\Delta$ -2,5-dihydrohomosalicylsäureester*], hellgelbes Öl,  $Kp_{13}$  161°; entfärbt Kaliumpermanganat.

Kl. 12o. Nr. 215704 vom 21/5. 1908. [11/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 207157 vom 26/6. 1907; vgl. C. 1909. I. 962.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Trennung von o- und p-Chlorbenzylalkohol*. Die Differenz der Kpp. (o-Chlorbenzyl-

alkohol 230°, *p*-Chlorbenzylalkohol 235°) genügt, um in den Anfangsfraktionen den *o*-Alkohol, in den Schlußfraktionen oder dem Rückstand den *p*-Alkohol so weit anzureichern, daß durch teilweises Krystallisierenlassen u. Abschleudern des fl. Anteils der betreffende Körper rein erhalten werden kann. Vorteilhaft ist es, das geschmolzene Gemisch auf etwa 40°, den Erstarrungspunkt eines Gemisches gleicher Teile der beiden Alkohole, abzukühlen, wobei ein Teil des vorwiegend vorhandenen Alkohols auskrystallisiert. Die von diesem Teil abgeschleuderte Lauge wird dann der fraktionierten Dest. unterworfen. Die beiden Chlorbenzylalkohole sind Ausgangsmaterialien für die Darst. der betreffenden Chlorbenzaldehyde.

Kl. 12. Nr. 216070 vom 10/8. 1907. [11/11. 1909].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. Das Verf. zur Herst. von Dichloräthylen aus symm. Tetrachloräthan ist dadurch gekennzeichnet, daß man symm. Tetrachloräthan mit Eisen oder Aluminium und W. behandelt. Bei Anwendung von Aluminium geht die Rk. heftig beim Kp. der Fl. vor sich. Bei Anwendung von Eisen (am besten Feilspänen) ist Einhaltung einer höheren Temp., z. B. 120—150°, erforderlich, damit die Rk. rasch zu Ende geht.

Kl. 12. Nr. 216071 vom 21/9. 1907. [11/11. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromanthrachinonsulfosäuren. Anthrachinonsulfosäuren werden in konz. oder anhydridhaltiger Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Halogenüberträgern mit Chlor oder Brom behandelt. Aus Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure gewinnt man 1,4-Dichloranthrachinonsulfosäure, schwach gelbliche, glänzende Schuppen; beim Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen entsteht eine Chinizarinsulfosäure. Aus Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure entsteht eine Chloranthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure, die aus 90%ig. Essigsäure in feinen, gelblichen Krystallen krystallisiert. — Das Natriumsalz von Monobromanthrachinon- $\beta$ -sulfosäure krystallisiert aus wss. A. in schwach gelblichen, spießigen Kryställchen, ll. in W. Wird die Bromierung des anthrachinon- $\beta$ -sulfosauren Natriums bei Wasserbadtemp. vorgenommen, so entsteht eine höher bromierte Anthrachinonsulfosäure, die in W. wl. ist.

Kl. 12p. Nr. 216216 vom 7/3. 1908. [10/11. 1909].

Friedrich August Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz, Verfahren zur Herstellung einer Fluoreiweißverbindung. Das im Weizenmehl enthaltene nuclein- und purinfreie Pflanzeneiweiß wird mit wss. Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die so gewonnene Fluoreiweißverb. enthält 5,5% Fluor, ist geschmack- und geruchlos, wird vom alkal. Darmsaft gelöst; sie ist unl. in Mineralsäuren, teilweise l. in h. konz. Essigsäure; unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, Chlornatrium- und Chlorkaliumlsgg., l. in Alkalien.

Kl. 12q. Nr. 216074 vom 15/9. 1908. [5/11. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure. Die gemäß Patent 216072 (C. 1909. II. 1908) erhältlichen Salze der iminodimethylschweifigen S. geben durch Reduktion Stickstoffabkömmlinge der Formaldehydsulfoxylsäure. Imino-dimethylschweifigsäures Natrium gibt mit Zinkstaub und Salzsäure eine Lsg., aus der nach dem Konzentrieren mit Chlorcalcium das Calciumsalz der Nitriomethylensulfoxylsäure,  $N(CH_2 \cdot O \cdot SOH)_2$ , ausfällt; es ist in W. wl. Das durch Umsetzung mit Natriumcarbonat gewonnene Natriumsalz ist in verd. A. ll.

**Kl. 12 q. Nr. 216121** vom 7/10. 1908. [5/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216074 vom 15/9. 1908; vgl. S. 2103.)

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure.** Es wurde weiter gefunden, daß man die *Nitrilomethylensulfoxylate* einfacher als nach dem Hauptpatent aus dem gemäß Patent 216073 erhältlichen Salzen der *nitrilomethylenschwefligen S.* durch Reduktion mit Metallen mit oder ohne Zusatz von SS. gewinnt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von nitrilomethylenschwefligsaurem Natrium,  $N(CH_2 \cdot O \cdot SO_2 Na)_2$ .

**Kl. 12 q. Nr. 216246** vom 1/10. 1907. [10/11. 1909].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol.** Es wurde gefunden, daß bei gleichzeitiger Einw. von *Alkalisulfiden* und starker Alkalilauge auf *Nitrobenzol* primäre Basen sich nur in Spuren bilden und die Reduktion, je nach der Menge des verwendeten Alkalisulfids und der Dauer der Einw. beim *Azoxy-* und *Azobenzol* stehen bleibt, die nach diesem Verfahren in einer Gesamtausbeute von etwa 90% der Theorie entstehen.

**Kl. 12 q. Nr. 216266** vom 20/3. 1908. [9/11. 1909].

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Dibromphenylglycin-o-carbonsäure.** *Phenylglycin-o-carbonsäure* läßt sich in mineral-saurer Lsg. leicht und glatt bromieren. Es entsteht in sehr befriedigender Ausbeute ein Dibromderivat, das die beiden Bromatome im Benzolkern enthält, denn beim Kochen der S. mit Natriummethylatlg. findet keine B. von Bromnatrium statt. *Dibromphenylglycin-o-carbonsäure* ist ein weißes, krystallinisches Pulver, schm. unter starker Zers. bei 227—228° (unkorr.); unl. in W. und Lg., l. in A. und Eg. und läßt sich in einheitlichem *Tetrabromindigo* überführen.

**Kl. 12 q. Nr. 216267** vom 26/4. 1908. [9/11. 1909].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Alkalisalze von Quecksilberverbindungen der Oxybenzoesulfosäuren und deren Homologen.** Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die swl. oder unl. Quecksilberverb. der Oxybenzoesulfosäuren und deren Homologen mit Alkalien behandelt. Das Prod. aus *Salicylsulfosäure*,  $CO_2H : OH : SO_3H = 1 : 2 : 5$ , ist ll. in W., unl. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Der Zusatz von Natronlauge ruft in der wss. Lsg. keine Fällung hervor. Setzt man zu der wss. Lsg. verd. Essigsäure, so entsteht zunächst ein Nd., der durch überschüssige Essigsäure nach und nach in Lsg. geht. Schwefelammonium ruft in der wss. Lsg. keinen Nd., sondern nur eine Dunkelfärbung hervor. Die Prodd. sollen therapeutisch, insbesondere für Injektionen, verwendet werden.

**Kl. 12 q. Nr. 216288** vom 14/10. 1908. [11/11. 1909].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonoxynen.** Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen von *Oxyanthrachinonen* mit *Halogenanthrachinonen* in Ggw. von Natriumacetat oder anderen geeigneten Salzen schwacher organischer SS., am zweckmäßigsten bei Anwendung von Katalysatoren, wie metallisches Kupfer, u. von indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, die als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen wertvollen *Dianthrachinonoxynen* erhalten werden. Aus *1-Chloranthrachinon* und *2-Oxyanthrachinon* entsteht  $\alpha, \beta$ -*Dianthrachinonoxyd*,  $C_{18}H_{14}O_5$ , schwach grau gefärbte Krystalle, in W. und in verd. SS. und Alkalien unl., in A. u. Aceton swl.

Lsg. in Eg. oder Nitrobenzol braun, in konz. Schwefelsäure goldgelb, durch Zusatz von Kupfer nicht verändert.

**Kl. 12g. Nr. 216270** vom 9/10. 1908. [9/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206456 vom 6/12. 1907; vgl. C. 1909. I. 964.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Arsenoarylglykol- und -thioglykolsäuren.** Es wurde weiter gefunden, daß man zu Arsenoarylglykolsäuren und Arsenoarylthioglykolsäuren gelangt, indem man die Arylglykolarsinsäuren u. Arylthioglykolarsinsäuren mit starken Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumamalgam oder Hydrosulfit, behandelt. Bei der Einw. schwächerer Reduktionsmittel, wie Phenylhydrazin, auf die Arylglykol- u. Arylthioglykolarsinsäuren können als Zwischenprodd. der Reduktion *Arsenoxyde* entstehen, die bei weiterer Reduktion, z. B. mit Natriumamalgam, in die Arsenoderivate übergehen. Die der Reduktion zu unterwerfenden Arylglykolarsinsäuren und Arylthioglykolarsinsäuren kann man aus den Oxyarylarsinsäuren, bezw. Thiophenolarsinsäuren durch Umsetzung mit Chloressigsäure herstellen. Aus dem Natriumsalz der *p-Oxyphenylarsinsäure*, *Monochloressigsäure* und Natronlauge gewinnt man *Phenylglykol-p-arsinsäure*, spießige Krystalle oder Täfelchen (aus W. oder Eg.); sintert oberhalb 150° und verkohlt bei höherer Temp., ist l. in Methyl- und Äthylalkohol, fast unl. in Ä. u. Bzl., bildet mit Alkalien u. Carbonaten ll. Salze. Aus *p-Amino-phenylarsinsäure* wird durch Diazotieren, Einw. von Kaliumxanthogenat und dann von Chloressigsäure erhält man *Phenylthioglykol-p-arsinsäure*, gelbliche Nadelchen (aus W.), sintert oberhalb 170° und schm. unter Zers. bei 187°; in h. A. u. Eg. ll., in Ä. und Bzl. fast unl. — *Arsenophenylglykolsäure*,  $As_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ , aus *Phenylglykol-p-arsinsäure*, Natriumhydrosulfit, Chlormagnesium u. Natronlauge, fällt bei dem Ansäuern des Natriumsalzes (gelb, in W. ll., in A. wl.) als gelber, voluminöser Nd. aus; reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte. — *Phenylthioglykol-p-arsinsäure* gibt beim Erwärmen mit *Phenylhydrazin* und Methylalkohol unter Stickstoffentw. eine Lsg. von *Arsenoxydphenylthioglykolsäure*, aus der durch Einw. von Natriumamalgam das Natriumsalz der *Arsenophenylthioglykolsäure* gewonnen wird. Das Salz ist gelb, in W. ll., in A. wl.; die freie S. wird als voluminöses gelbes Prod. aus der Lsg. durch Mineralsäure abgeschieden; sie reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte. Der trypanocidische Charakter der Arsenoverbb. ist so groß, daß durch sie auch Tiere geheilt werden, die mit hochgradig widerstandsfähigen Trypanosomen infiziert sind.

**Kl. 18b. Nr. 216302** vom 16/2. 1909. [11/11. 1909].

**Jegor Israel Bronn, Rombach (Lothr.), Verfahren zur Gewinnung eines Gases von möglichst hohem Brennwert aus Bessemerngasen.** Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß nur die während der Verbrennung des Kohlenstoffs des zu verblasenden Eisens erzeugten Birngengase aufgefangen werden.

**Kl. 21b. Nr. 216248** vom 13/7. 1907. [8/11. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der französischen Patentanm. vom 10/8. 1906 zuerkannt.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 212943 vom 13/7. 1907; vgl. C. 1909. II. 946.)

**Harry Scott Johnston, Bordeaux, und Jaques Camille Depret, Paris, Betriebsverfahren für Bleisuperoxyd-Zinksammler.** Die sich bei dem Verf. des Hauptpatents ergebende stark saure Zinksulfatlsg. wird einer Verdampfung zweckmäßig im Vakuum unterworfen u. in die bei dem Betrieb der Batterie wirksamen Stoffe, W., Schwefelsäure und Zinkverb. (Zinksulfat, bezw. Zinkoxyd) übergeführt, um diese einerseits für die laufende Beschickung des zur Aufladung dienenden Bades und andererseits zur B. des frischen Elektrolyten zu verwenden.

Kl. 21e. Nr. 216015 vom 30/6. 1906. [5/11. 1909].

Eduardo Mier y Miura, Madrid, *Elektrolytischer Ampèrestundenzähler, bei welchem die Abnahme der Flüssigkeit als Maß für die Strommenge dient.* Die Zersetzungszelle ist mit einem Flüssigkeitsverschluß versehen, der den Gasen einen Abzug gewährt, dabei das Auftreten einer Gasentw. zu beobachten gestattet, und dessen Füllung auch bei innerem Unterdruck nicht in den Elektrolyten gelangen kann.

Kl. 21r. Nr. 216458 vom 14/4. 1908. [18/11. 1909].

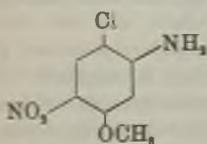
Carl Weisz, Wien, *Elektrische Glühlampe, deren Glühfäden in Quarzglas eingeschlossen ist.* Der Glühfaden wird ohne Zuhilfenahme einer besonderen Kitt- oder Flußmasse luftdicht in Quarzglas eingeschmolzen. Wegen des bekannten, besonders günstigen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes wird die luftdichte Verb. zwischen dem Glühfaden und dem umhüllenden Körper von Quarz dauernd aufrechterhalten, und der Quarzkörper selbst wird im Betriebe zum Lichtträger.

Kl. 22a. Nr. 216223 vom 15/4. 1908. [10/11. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines primären Disazofarbstoffes aus p-Aminophenylarsinsäure.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol. der Diazoverb. von p-Aminophenylarsinsäure in saurer Leg. auf 1 Mol. 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure einwirken läßt und das so erhaltene Zwischenprod. mit einem zweiten Molekül der Diazoverb. in alkal. Leg. kombiniert. Der so erhaltliche Disazofarbstoff hat ein ähnliches physiologisches Verhalten wie Trypanrot und soll wegen seines hohen Arsengehaltes gegen Trypanosomenerkrankungen angewendet werden.

Kl. 22a. Nr. 216417 vom 1/7. 1908. [16/11. 1909].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.* Es wurde



gefunden, daß die Diazoverb. des Nitrochlor-m-anisidins nebenstehender Konstitution bei der Kombination mit  $\beta$ -Naphthol einen Farbstoff liefert, welcher sich in der Lackfarbenfabrikation mit Vorteil verwenden läßt, da er eine leuchtend orangefarbene Nuance besitzt, unl. in W. u.

Öl ist und sehr gute Lichtechtheit aufweist.

Kl. 22b. Nr. 216280 vom 29/4. 1908. [13 11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184905 vom 19/4. 1906; C. 1907. II. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.* Die Abänderung ist dadurch gekennzeichnet, daß man  $\beta\beta$ -Dihalogenanthrachinone statt mit 1-Amino-6 (bezw. 7-)halogenanthrachinonen hier allgemein mit anderen Derivaten des 1-Aminoanthrachinons, die in dem nicht amidierten Kern solche Substituenten enthalten, die an der Rk. nicht teilzunehmen vermögen, kondensiert, oder daß man  $\alpha,\alpha$ -Diaminoanthrachinone statt mit 1-Amino-6 (bezw. 7-)halogenanthrachinonen mit solchen Derivaten von  $\beta$ -Halogenanthrachinonen, deren Substituenten an der Rk. nicht teilzunehmen vermögen, kondensiert. Die Patentschrift enthält eine tabellarische Übersicht über die Farbe der Legg. in konz. Schwefelsäure für sich oder auf Zusatz von Borsäure, der Leg. in h. Nitrobenzol sowie Färbungen aus der Hydrosulfküpe für die Farbstoffe aus 1,5-Diaminoanthrachinon u. 5-Oxy-2-chloranthrachinon, bezw. 5-Methylamino-2-chloranthrachinon, aus 1-Amino-6-methylaminoanthrachinon und 2,6-, bezw. 2,7-Dichloranthrachinon und aus 1-Amino-7-methylaminoanthrachinon und 2,6-Dichloranthrachinon.

**Kl. 22b. Nr. 216305** vom 22/10. 1908. [9/11. 1909].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Diphenyl-naphthylmethanreihe.** Es wurde gefunden, daß die in den Patentschriften 97934 und 98466 beschriebenen *2-Oxy-1-naphthaldehyddisulfosäuren*, wie 3,6- oder 3,7-Disulfosäure, durch Kondensation mit *Salicylsäure* oder *o-Kresotinsäure* Farbstoffleukosäuren liefern, welche durch Oxydation in wertvolle Farbstoffe übergehen, die Wolle in saurem Bade anfärben und die wertvolle Eigenschaft besitzen, daß beim Nachbehandeln dieser Färbungen mit Chrom die Nuance wesentlich vertieft wird und man zu Färbungen von großer Echtheit gelangt. Die Patentschrift enthält eine tabellarische Übersicht über die Eigenschaften der Farbstoffe aus *o-Kresotinsäure* u. *2-Oxy-1-naphthaldehyd-3,6-disulfosäure*, bezw. *2-Oxy-1-naphthaldehyd-3,7-disulfosäure*, bezw. *2-Oxy-1-naphthaldehyd-5,7-disulfosäure*, bezw. *2-Oxy-1-naphthaldehyd-4,8 disulfosäure* sowie aus *Salicylsäure* und *2-Oxy-1-naphthaldehyd-4,8-disulfosäure*.

**Kl. 22a. Nr. 216224** vom 23/7. 1908. [10/11. 1909.]

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen.** Es wurde gefunden, daß man, ausgehend von *Thioindigo* oder den halogenierten Thioindigos, z. B. *6,6'-Dichlorthioindigo*, *5,5'-Dichlorthioindigo* etc. zu Farbstoffen gelangen kann, welche in der Küpe in grauschwarzen bis violettschwarzen Tönen färben, wenn man die Thioindigofarbstoffe nitriert und reduziert; schließt man hieran noch eine Halogenierung, z. B. eine Behandlung mit Brom, so erhält man Farbstoffe von noch erhöhter Echtheit. Die als Zwischenprodd. erhaltenen reduzierten Nitrothioindigos unterscheiden sich in den Färbungen wesentlich von 6,6', bezw. 5,5'-Diaminothioindigos der Patente Nr. 198644 und 198645 (C. 1908. I. 2119). Während der 6,6'-Diaminothioindigo in der Küpe braune und die entsprechende 5,5'-Verb. grünschwarze Färbungen liefert, zeigen die mit dem reduzierten Nitrothioindigo erhaltenen Färbungen violette bis grauschwarze, bezw. neutralgraue Töne.

**Kl. 22h. Nr. 216307** vom 31/1. 1909. [13/11. 1909].

**Boris Grigorjewitsch Buchstab, Lausanne, Schweiz, Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose enthaltenden Lacken.** Die als Ausgangsmaterial dienende Schießbaumwolle (*Nitrocellulose*, Celluloid u. dgl.) wird mit Luft, Sauerstoff, Ozon oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt. Es hat sich ergeben, daß eine so vorbereitete Nitrocellulose die Eigenschaft aufweist, schwerer brennbar zu sein und sich in A. löst.

**Kl. 23b. Nr. 216281** vom 4/6. 1907. [8/11. 1909].

**Montanwachs-Fabrik, G. m. b. H., Hamburg, Verfahren zum Reinigen von Braunkohlenbitumen.** Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohbitumen zunächst mittels flüchtiger Lösungsmittel von seinen harzartigen Bestandteilen befreit und dann in einem flüchtigen Lösungsmittel, gel. mit Schwefelsäure und Entfärbungspulvern, behandelt. Zur Trennung des Harzes von dem Wachs wird das rohe *Bitumen* in h. Bzn. oder einem ähnlichen flüchtigen KW-stoff aufgelöst u. aus der *Lsg.* durch Erkaltenlassen das Wachs zur Abscheidung gebracht. Man erhält auf diese Weise ein Wachs von gelber und bei Wiederholung des Verf. von weißer Farbe. Es ist spröde u. besitzt einen E. von 82—85°.

**Kl. 23a. Nr. 216338** vom 17/12. 1907. [12/11. 1909].

**Rudolf Scheuble, Arnau, Elbe (Böhmen), Verfahren zur Herstellung farbig brennender Kerzen.** Der aus (mit schwach leuchtender Flamme brennenden) Stoffen, wie den Estern und Amiden der ein- und mehrbasischen niederen aliphatischen

Carbonsäuren, den entsprechenden Oxyssäuren, deren Lactonen, Lactiden oder den Gemischen dieser Stoffe bestehenden Kerzenmasse wird eine in der Hitze unter Gasentw. sich leicht zers. Verb., wie besonders Ammoniumnitrat, Nitrokörper, organische Nitrate u. Nitrite, sowie das die Flamme färbende Metallsalz zugesetzt, oder das letztere wird außer dem Kerzenmaterial auch noch dem Docht oder nur diesem in bekannter Weise einverleibt.

**Kl. 26a. Nr. 216462** vom 2/12. 1908. [16/11. 1909].

**Alfred Heinrich**, Charlottenburg, *Retorte aus Metall mit feuerfester Ummantelung und Verfahren zu ihrer Benutzung.* Zum Schutze der Retorte gegen die oxydierende Flammenwrkg. ist zwischen Retorte und feuerfester Ummantelung ein Zwischenraum angeordnet, in welchen ein pulver- oder griesförmiges, zweckmäßig reduzierend wirkendes Material, z. B. Retortengraphit oder Koks, gefüllt ist. Bei der Benutzung der Retorte geschieht eventuell das Einfüllen der Schutzmasse erst dann, wenn die Retorte im glühenden Zustande ist, so daß die schädlichen Folgen der verschiedenen Dehnung von Ummantelung und Metallretorte vermieden werden.

**Kl. 26a. Nr. 216309** vom 20/5. 1908. [11/11. 1909].

**Heinrich Wagner**, Saarbrücken, *Einrichtung zur Reinigung des die Vorlage verlassenden Gastromes bei der Leuchtgasdarstellung.* In die an die Vorlage angeschlossene Hauptrohrleitung sind nach unten gerichtete, mit Stoßplatten versehene Behälter eingeschaltet.

**Kl. 28a. Nr. 216284** vom 14/9. 1907. [8/11. 1909].

**Alexander Kumpfmiller**, Höcklingsen b. Hemer, Westf., *Verfahren zur Reinigung von Sulfitcellulose-lauge.* Das Verf. zur Reinigung von Sulfitcellulose-lauge zum Zweck der Herst. eines für die Gerberei und Lederfärberei geeigneten Füllmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Eindampfen im Vakuum von freier schwefliger S. und Calciumsulfit befreite Lauge mit Alaun behandelt und den entstehenden Nd. von der Fl. in geeigneter Weise trennt.

**Kl. 30i. Nr. 216312** vom 10/5. 1908. [16/11. 1909].

**Eduard Lutz & Co.**, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels.* Es hat sich gezeigt, daß durch Vermischen des an sich schon eine gute Desinfektionswrkg. aufweisenden Natriumbisulfats mit dem an sich nur schwach desinfizierend wirkenden Natriumborfluorid sehr stark wirkende Desinfektionsmittel erhalten werden, die wahrscheinlich Salze komplexer SS. enthalten.

**Kl. 53i. Nr. 216234** vom 11/11. 1908. [13/11. 1909].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 20/3. 1908 anerkannt.)

**Carl Albrecht Baechler**, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von trockenem Casein in fein verteilter Form.* Der, event. in bekannter Weise mit einer die Gerinnung des Caseins fördernden Substanz, z. B. Calciumchlorid, versetzten Milch, wird vor, nach oder gleichzeitig mit dem die Fällung des Caseins bewirkenden Mittel (Enzym, Säure etc.) einen Stoff hinzugefügt, welcher, wie z. B. Alaun, die Wrkg. hat, gefälltes Casein zusammenschrumpfen zu lassen, sodann die Fl. vom Eintritt der Gerinnung an unter Erhitzen und Wiederabkühlen kräftig umgerührt und hierauf das in feinste Verteilung übergeführte Casein von der Molke getrennt und getrocknet.