

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 12.

20. September.

Apparate.

Bruno Borchardt, *Das Aronssche Chromoskop*. Das Prinzip des App. besteht darin, daß man weißes Licht durch zwei NICOLSche Prismen und eine dazwischen aufgestellte Quarzplatte von bestimmter Dicke treten läßt. Das Auge erblickt dann eine bestimmte Farbe, die durch zwei Zahlen objektiv festgelegt ist: den Neigungswinkel zwischen den Polarisations Ebenen der NICOLSchen Prismen und die Dicke der Quarzplatte in mm. (Ztschr. f. Farbenindustrie 10. 197—99. 15/7.) HÖHN.

Raymond C. Benner, *Ein elektrisch geheizter Röhrenofen*. Für die Herst. eines *elektrisch geheizten Röhrenofens* empfiehlt Vf., die beiden Röhren eines gewöhnlichen Röhrenofens mit einer Schicht von dünnem Asbestpapier zu überziehen und dann mit 55 Fuß mit Asbest überzogenem „Nichrome“-Widerstandsdraht (von der DRIVER-HARRIS WIRE CO., HARRISON N. J.) in der Weise zu umwickeln, daß die Windungen an den Enden dichter als in der Mitte des Rohres aneinander liegen. Es werden ca. 2 Ampère eines Stromes von 110 Volt bei Parallelschaltung und 1 Ampère bei Reihenschaltung verwendet. Man erhält dann in den Röhren Temp. von 150—250° und 240—440°, wenn der Raum zwischen den Röhren und dem Kasten mit Asbest und Magnesiumoxyd ausgefüllt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1402. Aug. Univ. of Arizona.) ALEXANDER.

Samuel A. Tucker, *Elektrischer Zylinderschmelzofen mit Caloritwiderstand fürs Laboratorium*. Calorit ist eine Legierung von Ni, Te, Cr u. Mn. F. 1550°. Es wird von der General Electric Company hergestellt u. eignet sich als Material für Widerstände bei elektrischen Schmelzöfen. Der Widerstand beträgt 0,878 Ohm per Fuß. Vf. hat verschiedene Schmelzöfen benutzt, die im Original genau beschrieben und an der Hand von Zeichnungen erläutert sind. Temp. von 800 bis 1000° sind leicht zu erhalten. (Journ. of Ind and Engin. Chem. 3. 595—98. August. Columbia, Electrochemical Lab. of the University.) STEINHORST.

Norman Roberts und **F. Alex Mc Dermott**, *Ein handlicher Bürettenhalter*. Vf. beschreiben einen aus einem einfachen Stück Brett hergestellten Halter für mehrere Büretten, der auch als Trichterstativ benutzt werden kann. Die Konstruktion ist aus den Erläuterungen und Abbildungen des Originals zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1402—4. Aug. Washington. D. C. Hygienic Lab.) ALEXANDER.

W. H. Warren, *Nachweis von Gas bei Reaktionen in geschlossenen Röhren*. Um bei *Rkk. in geschlossenen Röhren* die entwickelten Gase identifizieren zu können, empfiehlt Vf., an die Röhre, statt sie in Capillare auszuziehen, einen Hahn aus dem gleichen Glase anzuschmelzen. Vf. benutzten Rohre u. Hähne aus sogenanntem „Resistenzglas“, das von der Firma C. DESAGA in Heidelberg bezogen wurde. Das beste Schmiermittel für den Hahn ist Graphit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1417—18. Aug. St. Louis. Mo. Washington. Univ. Med. School.) ALEXANDER.

Fr. C. Bellaire-Wörschweiler, *Selbsttätiges Abfiltrieren von Lösungen bei konstantem Niveau*. Die zu filtrierende Fl. wird auf ein Regal gestellt und unter dasselbe eine automatische Pipette angebracht. Der mit dem Filter versehene Trichter wird mit Fl. gefüllt und die automatische Pipette so eingestellt, daß der Zu- u. Abfluß des Trichters der gleiche ist. Das selbsttätige Filtrieren ohne automatische Pipetten geht folgendermaßen vor sich. Ein Gefäß wird auf ein Regal gestellt und ein mit Gummischlauch versehener Stopfen aufgesetzt. Durch ein mit Hahn versehenes Glasrohr läßt man die Fl. so auf ein Filter laufen, daß der Ab- und Zufluß des Filters stets der gleiche ist. (Chem.-Ztg. 35. 880. 12/8. Völklingen a. Saar.) STEINHORST.

C. Purrmann und P. Verbeek, *Ein praktisch bewährter Laboratoriumsapparat zur Entwicklung von Kohlendioxydgas*. Vf. arbeiten ohne KIPPschen Apparat nur mit Standflaschen, durch eine Druckvorrichtung wird HCl in eine mit Marmor gefüllte Flasche von unten eingedrückt. Die Gummileitungen sind von besonders dauerhafter und starkwandiger Qualität zu nehmen. Die Apparatur, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann, kann aus einer Figur im Original leicht ersehen werden. (Chem.-Ztg. 35. 927—28. 24/8. Deutsch-Lissa, Schles., Chemische Fabrik Goldschmieden, H. BERGIUS & Co.) STEINHORST.

J. Livingston R. Morgan, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate*. III. Ein Apparat zur raschen und genauen Bestimmung des Gewichtes eines fallenden Flüssigkeitstropfens. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 339—55. — C. 1911. I. 1475.) LEIMBACH.

Joseph Barcroft und H. L. Higgins, *Die Bestimmung der Konstanten des Differentialblutgasapparates* ist nach den vorliegenden rechnerischen Ausführungen (vgl. Original) in einfacherer Weise als bisher (vgl. BARCROFT, Journ. of Physiol. 37. 12; C. 1908. II. 830) möglich. (Journ. of Physiol. 42. 512—17. 15/7. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Gülich, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Molekulargewichtes von Gasen*. Der App. folgt dem bekannten Gesetz von BUNSEN, läßt die Gase aber in ein Vakuum einströmen, so daß es leicht möglich ist, das Verhältnis der Ausflußgeschwindigkeiten von trockenen Gasen zu bestimmen, also die wahren Werte genauer zu ermitteln. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 699—700. 15/7. Stendal.) LEIMBACH.

L. W. Bahney, *Schüttelapparat für die Bestimmungen von Silber, Phosphor und Magnesia*. Die zu schüttelnden Flaschen werden mittels Klammern auf einer Scheibe befestigt. Ein kleiner Motor setzt die Scheibe in Bewegung, 450 Umdrehungen pro Minute genügen vollauf. Die für 3 u. 12 Flaschen gebauten App. werden von der Firma Denver Fire Clay Co., Denver, Colorado, geliefert. Um während des Schüttelns zu titrieren, wird die Flasche mit einem durchbohrten u. mit Glasrohr versehenen Stopfen geschlossen und aus der Bürette mittels eines Rohres in den so verengten Hals die Fl. geleitet. Bei 300 Umdrehungen pro Minute kann leicht gearbeitet werden. Vf. verwendet diese Art des Arbeitens beim Titrieren von Ca mit Oxalsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 594—95. August (Mai). Stanford University.) STEINHORST.

Paul Baumann, *Apparate für elektroanalytische Bestimmungen an der Queck-silberkathode*. Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung eine Hg-Kathode, die gegen-

über den bisher benutzten Gefäßen den Vorteil leichten Ablassens der Elektrolysier- u. Waschflüssigkeit hat, sowie das Arbeiten mit sehr geringen Mengen der letzteren gestattet. Es schließt sich eine kurze Beschreibung der rotierenden Anode, sowie einer elektrischen Heizvorrichtung (Abbildung) für die Kathode an. (Chem.-Ztg. 35. 854—55. 5/8. Leipzig.) RÜHLE.

K. Bunte, *Untersuchungen an Gasverbrauchsapparaten*. Vf. behandelt die Gesichtspunkte, nach denen sich eine Prüfung von Beleuchtungsapp., ihren Regulierdüsen, Flammenreglern, von Selbst- u. Fernzündern, Heißwasserapp., Gasheizöfen u. Gaskochapp. zu vollziehen habe, und führt einige Beispiele von beendeten Unterss. an. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 713—16. 23/7. Karlsruhe.) LEIMBACH.

Arnold Philip und T. Stenhouse jun., *Verfahren zum Prüfen von Sicherheitslampen und anderen Apparaten zur Entdeckung verbrennbarer Gase und Dämpfe*. Die Verf. scheidern sich in solche, bei denen die Prüfung in einem bestimmten, in einem geschlossenen Raume befindlichen Gasgemische vor sich geht, und in solche, bei denen in einem Strome des zu verwendenden Gasgemisches gearbeitet wird. An verbrennbaren Gasen oder Dämpfen können verwendet werden Kohlen-gas, H, trockene, mit den Dämpfen flüchtiger, organischer Fll. bei einer bestimmten Temp. gesättigte Luft und andere. Es werden zunächst an Hand mehrerer Abbildungen Verf. zur Herst. geeigneter Gemische aus Luft und diesen Gasen, sowie zur Best. ihrer chemischen Zus. auf den üblichen Wegen besprochen und daran anschließend die eingangs erwähnten Verf. sowie vergleichend die Vorzüge der verschiedenen Sicherheitslampen und App. zur Entdeckung brennbarer Gase und Dämpfe. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 861—67. 31/7. [12/6*].) RÜHLE.

Arnold Philip und Louis J. Steele, *Eine neue Art eines Apparates zur Entdeckung brennbarer Gase und Dämpfe*. Die hierfür verwendeten App. beruhen bisher fast alle auf Abänderungen der ursprünglichen DAVY'schen Sicherheitslampe. Einige App., die auf der katalytischen Wrkg. von Pt beruhen, müssen die Vf. auf Grund ihrer Erfahrungen damit als ungeeignet bezeichnen, da bei ihnen die katalytische Wrkg. des Pt mit der Zeit und infolge des Gebrauchs schwankt, sowie sich auch mit der Zus. des zu prüfenden Gases ändert; es kann hierbei leicht zu einer Überhitzung u. zum Schmelzen des Pt und somit zur Zerstörung der App. kommen. Der App., den Vf. an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschreiben, beruht auch auf der katalytischen Wrkg. erhitzten Pt, ist aber zugleich völlig geschützt gegen die Gefahr der Überhitzung, welches auch die Art u. Menge des brennbaren Gases sei. (Vgl. vorsteh. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 867 bis 872. 31/7. [12/6*].) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. D. Van der Waals jr., *Über die Frage nach den fundamentalsten Naturgesetzen*. Vf. hält die von NEWTON formulierten Grundgesetze der Mechanik nicht für die fundamentalsten Naturgesetze, da sie zur Best. eines Zustandes die Geschwindigkeit benutzen, u. die Geschwindigkeit nicht für einen bestimmten Augenblick zu definieren ist. Die von LEIBNIZ eingeführte „lebendige Kraft“ ist bisher nicht näher definiert worden. Jetzt kann diese Definition gegeben und damit die Schwierigkeit, die in der Einführung der Geschwindigkeit zur Festlegung eines Zustandes liegt, überwunden werden, wenn man annimmt, daß alle Körper elektrische Ladungen besitzen, so daß die durch sie in der Vergangenheit bewirkte

Modifikation des Zustandes des Mediums auch in der Ggw. noch weiter wirkt. Hiernach ist die „vis viva“ eines bewegten Körpers das magnetische u. das durch die Bewegung veränderte elektrische Kraftfeld. Die Elektronentheorie liefert so Gesetze, die fundamentaler sind als die mechanischen Grundgesetze. (Physikal. Ztschr. 12. 600—3. 15/7. [29/4.])
Byk.

Eduard von Stackelberg, *Versuch einer neuen tabellarischen Gruppierung der Elemente auf Grund des periodischen Systemes*. Vf. ordnet besonders für didaktische und mnemotechnische Zwecke die Elemente in dem bekannten periodischen System zunächst so, daß die Horizontalreihen K-Br, Rb-J etc. unverändert bleiben. Die zwei kurzen Reihen Li-F und Na-Cl aber werden so zerrissen, daß Li und Na samt dem keiner Reihe angehörenden H senkrecht über K kommen, Be und Mg über Ca, B und Al über Sc, F und Cl über Br, O und S über Se, N und P über As, C und Si über Ge zu stehen kommen. C und Si passen in gewissem Sinne auch noch über Ti, B und Al über Ga. Die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe reihen sich in senkrechter Linie entweder in der Höhe von Li beginnend vor die Alkalimetalle, oder eins über F beginnend hinter die Halogene. So angeordnet denkt man sich das System auf einen Zylinder aufgelegt und jetzt entweder in der Richtung der Edelgase oder in der Richtung des Eisens aufgeschnitten.

Eine ganze Reihe wichtiger Beziehungen der Elemente ergeben sich bei dieser Betrachtungsweise bequem und anschaulich; so bei der ersten Art aufzuschneiden der Antipodencharakter der aktivsten Kationen- und Anionenbildner, das Ansteigen der Oxydationsstufen; der H ist der Gegenpart zur Gruppe der elementaren Gase F, Cl, O, N zu beiden Seiten der in der Mitte der Tafel stehenden Metalle. Die Elemente, welche die Erdkruste bilden, sind ebenso wie die in das organische Leben eintretenden Elemente C, N, O, P, S, Cl und H, Na, K, Ca zum selben Symmetriezentrum, dem für beide Zwecke wichtigen Fe in zwei polaren Gebieten symmetrisch verteilt. Andere Beziehungen, die sich in horizontaler, vertikaler und diagonalen Richtung ergeben, müssen im Original aufgesucht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 75—81. 16/6. [16/2.])
LEIMBACH.

A. Smits und H. L. de Leeuw, *Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Erscheinung Allotropie. II*. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 367—79. 1/9. — C. 1911. I. 1338.)
LEIMBACH.

E. Briner, *Über das Kriterium der Bildung einer Verbindung durch Kondensation zweier Gase. Antwort an F. E. C. Scheffer*. Die Annahme SCHEFFERS (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 169; C. 1911. I. 1338) von einem Widerspruch zwischen den Ansichten des Vfs. und den Resultaten von VAN DER WAALS, BAKHUIS ROOZEBOOM und anderen wird auf eine falsche Auslegung der Arbeiten des Vfs. zurückgeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 245—49. 30/6. [8/5.] Genf. Physik.-chem. Lab. der Univ.)
GROSCHUPF.

Curt B. Hartung, *Molekulargrößen von Salzen in Phenol*. Aus den bisherigen Unterss., die von Salzen aber nur das Jodkalium zum Gegenstand hatten (RIESEN-FELD, Ztschr. f. physik. Ch. 41. 350; C. 1902. II. 626) erhellt, daß man einen genaueren Einblick in die Verhältnisse der Molekulardepression eines Stoffes in Phenol nur gewinnen kann, wenn man die kryoskopischen Unterss. auf ein möglichst großes Konzentrationsgebiet ausdehnt. Das wurde beachtet bei den Unterss. folgender Salze: Tetramethylammoniumjodid, Dimethylaminchlorhydrid, Anilinchlorhydrid, Natriumacetat, Kalium- und Rubidiumsals des Oximidodiketohydrindens. Die Werte für den Quotienten i des berechneten und gefundenen Mol.-Gew. sind

in beistehender Kurventafel als Ordinaten (Fig. 25) eingetragen, auf der Abszisse finden sich die Größen der molekularen Konzentration in Verdünnungsgraden ausgedrückt durch v .

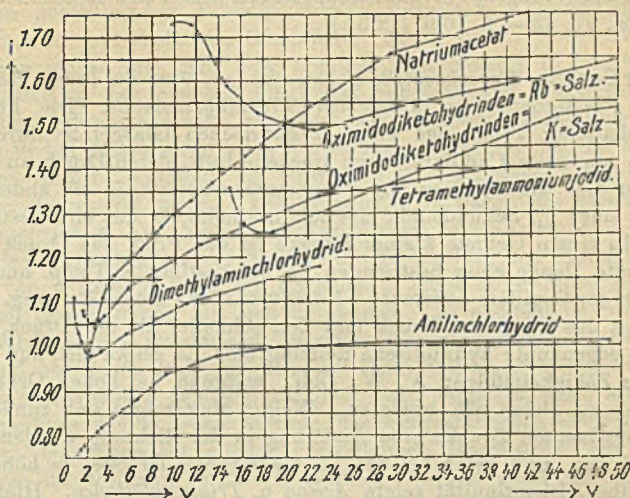


Fig. 25.

Bei einer Betrachtung der Kurven ergibt sich, daß namentlich die Salze schwacher SS. (Essigsäure, Oximidodiketohydrinden) in stärkeren Verdünnungen eine weit höhere Molekulardepression zeigen, als dem Normalwert ($i = 1$) entspricht. Mit wachsender Konzentration streben dann diese Größen zunächst dem Wert 1 zu. Es ist anzunehmen, daß die hohen i -Werte der Salze schwacher SS. bei starken Verdünnungen hauptsächlich auf einem der Hydrolyse analogen Vorgang, der „Phenolyse“, beruht. Der Wiederanstieg der Molekulardepression bei konzentrierteren Lsgg. ist erklärlich, wenn man die B. von Phenolaten, also entsprechend der Hydratation eine „Phenolatation“ annimmt. Die Tendenz dazu nimmt ebenso wie die Löslichkeit in Phenol bei den Alkalisalzen des Oximidodiketonhydrindens mit steigendem At.-Gew., also auch mit zunehmendem positiven Charakter des Metalles zu. Aus der größeren Neigung zur Phenolatation erklärt es sich wohl, daß beim Rubidiumsals das Minimum weiter von der Abszissenachse entfernt liegt als beim Kaliumsals.

Schließlich ist noch die Neigung zur „Autokomplexbildung“ zu beachten, an die besonders bei der Erklärung der Kurve des Anilinchlorhydrats gedacht werden muß. Der stark negative Teil des Moleküls scheint sich da so vorwiegend im Sinne einer Autokomplexbildung geltend zu machen, daß der Einfluß des sehr schwach positiven Anilins im Sinne einer Phenolatation nicht zum Ausdruck gelangt. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 82—90. 16/6. [14/3.] Leipzig.) LEIMBACH.

H. Stoltzenberg, *Zur Schmelzpunktsbestimmung krystallinisch-flüssiger Körper.* Bei der Best. der Größe des Liquokrystallescharakters einer Verb. wird die Schwierigkeit, die Übergangspunkte der einzelnen Phasen zu ermitteln, unangenehm empfunden. Sie wird behoben, wenn man in das Schmelzpunktsröhrchen ein feines Glasstäbchen, das oben horizontal umgebogen ist, steckt. Zwischen dem Stabe und der inneren Rohrfläche entsteht eine capillare Schicht, an der man so gut wie

sonst zwischen Objektträger und Deckglas die einzelnen Phasen beobachten kann. Will man die beim Übergange erscheinenden, trüb krystallinisch-fl. Phasen aufrechten, so braucht man nur die Krücke des Stäbchens zu berühren. Auch intramolekulare Umlagerungen, Polymerisierungen etc. lassen sich so beobachten. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 73—74. 16/6. [12/3.])
LEIMBACH.

Walter Sorkau, *Experimentelle Untersuchungen über die innere Reibung einiger organischer Flüssigkeiten im turbulenten Strömungszustande*. Die Fl. wurde bei konstant gehaltener Temp. aus einem zylindrischen Glasgefäße durch eine 5 cm lange, 0,423 mm weite Capillare durch trockene Luft, deren Druck an einem Manometer bis zu drei Atmosphären abgelesen werden konnte, in ein anderes getrieben und mittels einer $\frac{1}{10}$ Sekundenuhr die Zeit bestimmt, in der eine bestimmte Menge überging. In einem Gebiete kleiner Drucke ist das Prod. aus Druck und Zeit für eine bestimmte Menge einer bestimmten Fl. bei bestimmter Temp. und bestimmten Dimensionen der Capillare konstant — POISEUILLESche innere Reibung. Bei höherem Drucke steigt das Prod. aus Druck und Zeit schneller als der Druck, es tritt Turbulenz oder sogenannte hydraulische Reibung ein. Es zeigte sich nun bei niedrigen Drucken die Zähigkeitsfolge: A., W., Chlf., während bei hohen Drucken die drei Fl. sich nahezu gleich zähl erwiesen. Weiter aber zeigte sich zunächst an Chlf. bei einem bestimmten Drucke eine Änderung in der Richtung der jenes Prod. darstellenden Kurve, und zwar bei um so niedrigerem Drucke, je höher die Temp. war. Dieselbe Diskontinuität zeigte Aceton u. Trimethyläthylen. Hiernach scheint eine zweite turbulente Strömung zu bestehen, bei der die Expansion die Kohäsion überwunden hat, ein Zustand „flüssigen Gases“. (Physikal. Ztschr. 12. 582—95. 15/6. [23/2.] Buenos Aires.)
BYK.

The Svedberg und Katsuji Inouye, *Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen*. (2. Mitteilung.) (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 73. 547; C. 1910. II. 850.) Vff. teilen weitere *ultramikroskopische Versuche an kolloidalen Gold- und Gummiguttlösungen* mit, aus denen ebenfalls hervorgeht, daß die Kompressibilität mit steigender Konzentration und steigender Teilchengröße kontinuierlich abnimmt, und daß bei sehr großer Verdünnung das BOYLE-GAY-LUSSACsche Gesetz genau gültig ist. Zusatz von Fremdstoffen (HCl, NaOH, Harnstoff, Rohrzucker, Gelatine, Gelatine + H₂SO₄) übt keinen merklichen Einfluß auf die Kompressibilität aus. Das Gesetz von DALTON über die Unabhängigkeit der Partialdrucke voneinander ist auch für kolloidale Lsgg. gültig. Die Kompressibilität der kolloiden Lsgg. ist nicht von der Viscosität des Dispersionsmittels abhängig. Aus der mehr oder weniger großen Lebhaftigkeit der BROWNSchen Bewegung an sich kann man keine Schlüsse auf die Größe des osmotischen Druckes ziehen. — Bei Gummigutt ist für gleiche Teilchengröße die Abweichung von den Gasgesetzen bedeutend kleiner als bei Goldhydrosolen. Durch Unterschiede in der elektrischen Ladung der Teilchen ist diese Verschiedenheit wahrscheinlich nicht bedingt. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 145—91. 30/6. [21/3.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)
GROSCHUFF.

A. Reyhler, *Die Elektrophorese des Kienrußes*. In Verfolg seiner früheren Unterss. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 345; 25. 81; Journ. de Chim. physique 9. 382; C. 1910. II. 175; 1911. I. 1400) beschreibt Vf. eine Methode zur Reindarst. des käuflichen Kienrußes durch Oxydation mit H₂SO₄ und CrO₃ und Nachbehandlung mit verd. HCl und W. Die so gereinigte Substanz lieferte in reinem W. eine sehr schwarze und stabile Suspension α . Ebenso haltbar erwies sich Suspension β , die bei Behandlung des Kienrußes mit verd. alkoh. Alkali erhalten

wurde. Die Überführungsverss. wurden in einem U-Rohr ausgeführt, dessen Schenkel unten je einen Glashahn zum Absperren der Fl. besaßen, während sie oben durch ein Glasrohr verbunden waren. Je nach der Höhe der Füllung des App. konnte das obere Verbindungsrohr frei von Fl. bleiben oder von derselben erfüllt einen geschlossenen Flüssigkeitskreis vermitteln. Die Pt-Elektroden befanden sich 1 cm unterhalb der Glashähne. In die untere Röhrenkrümmung und in die Hähne wurde die mehr oder weniger alkalisierte Fl., darüber in beide Schenkel KOH-Lsg. von gleicher Alkalinität gebracht und Wassersäulen, die entweder das Verbindungsrohr nicht erreichten oder dasselbe gleichfalls ganz anfüllten. Es zeigte sich bei Ausschaltung des Verbindungsrohres anodisches Ansteigen und kathodisches Sinken, während bei Ggw. von W. im oberen Verbindungsrohr die Verhältnisse umgekehrt waren. Bei Suspension α waren die Ausschläge größer, als bei Suspension β . Vf. erklärt die Verhältnisse folgendermaßen: Bei der Ausschaltung des Verbindungsrohres bewirkt die Elektrolyse den Transport von KOH-Molekülen von der Anode nach der Kathode, u. jedes dieser Moleküle ist bestrebt, seinen Anteil Lösungsmittel mit sich zu nehmen. Es entsteht dadurch ein Bündel von Wasserströmungen, welche sich zwischen die suspendierten Teilchen hindurchschieben und nur durch Reibung diese Teilchen einigermaßen mitreißen. Die Bewegung des Rußes würde demnach kataphoretisch ausfallen, wenn nicht die kathodische Anhäufung des W. eine Störung des hydrostatischen Gleichgewichtes und einen dieses Gleichgewicht wieder herstellenden Gegenstrom zur Folge hätte. Dieser Strom ist nun von rein mechanischer Art und stößt als ein Ganzes alles vor sich, was sich zwischen den Elektroden befindet. Und da er hinsichtlich der Suspension den erwähnten Reibungseffekt mehr wie kompensiert, so wird die sichtbare Bewegung des Schwarzes anaphoretisch. In dem kreisförmig geschlossenen System hingegen ist die Wiederherstellung des hydrostatischen Gleichgewichtes wenigstens teilweise der Beweglichkeit der oberen Flüssigkeitsschichten zu verdanken. Im unteren Halbkreise wird deshalb der Gegenstrom geschwächt, event. in solchem Maße, daß er den elektrolytischen Reibungseffekt nicht mehr überkompensiert, und die Suspension kataphoretisch wandern läßt. Diese Interpretation würde vollständig rein, wenn Kienruß elektrisch vollständig indifferent wäre, was er aber durch seinen Gehalt an O nicht ist, wie auch sein Vermögen, vorzugsweise alkalische Suspensionen zu bilden, zeigt. Bezüglich der mathematischen Formulierung dieser Theorie der doppelten Flüssigkeitsströmung sei auf das Original verwiesen. Vgl. auch das folgende Referat. (Journ. de Chim. physique 9. 382 bis 398. 20/5. [5/1.])

LÖB.

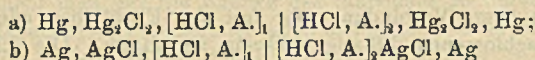
A. Reychler, *Elektrophoretische Beobachtungen*. Außer den im vorhergehenden Referat mitgeteilten Tatsachen und Ansichten veröffentlicht Vf. Verss. über *Arsentrisulfid* und *Ferrihydroxyd* und findet seine Theorie bestätigt. H_2AsS_3 zeigt bei Ausschaltung des Verbindungsrohres Anaphorese, im Kreissystem hingegen bei anodisch gleichem Steigen eine starke Verlangsamung des kathodischen Sinkens. Fe_2O_3 , das elektropositiv ist, wies bei dem ersten Verf. anodisches Sinken und kathodisches Steigen auf; bei dem zweiten Verf. wurde das anodische Sinken aufgehoben oder durch ein langsames Ansteigen ersetzt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 16—18. [12/6.] St. Nicolas.)

LÖB.

C. Caudrelier, *Frequenz der elektrischen Oszillationen, die im Funken entstehen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 762; C. 1911. I. 1571.) Die Frequenz der Oszillationen, die der Vf. früher im Funken beobachtet hat, ist von der Größenordnung 10000 pro Sekunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1758—59. [19/6.*])

BUGGE.

Arthur Lapworth und James Biddick Partington, *Elektromotorische Kräfte in Alkohol*. Teil I. *Konzentrationsketten mit Elektroden, die für Chlorionen reversibel sind*. Die Konzentrationsketten:



scheinen reversibel zu sein und bei 25° meistens ziemlich konstante Werte für EMK. zu geben. Aus den erhaltenen Resultaten:

	c_1	α_1	c_2	α_2	EMK. (Volt)
a)	0,06408	0,550	0,00641	0,755	0,0602
	1,114	0,255	0,1021	0,511	0,0564
	0,7867	0,289	0,0731	0,545	0,0565
b)	0,7867	0,289	0,0731	0,545	0,0543
	1,114	0,255	0,1021	0,511	0,0538

wobei c die Konzentration und α der Dissoziationsgrad ist, ergibt sich als mittlerer Wert der Überföhrungszahl für das Chlorion in A. 0,37 gegen 0,16 in W.; ähnliche Zahlen lassen sich auch aus anderen Literaturangaben ableiten. Aus neu bestimmten Leitfähigkeiten der alkoh. HCl, die meistens mit den von GOLDSCHMIDT u. UBY gefundenen übereinstimmen, findet man durch Extrapolation $\lambda_\infty = 66,5$. — Der Einfluß von Temp. und W. auf die Konzentrationselemente muß noch genauer untersucht werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1417—27. Juli. Manchester. Univ. SCHUNCK Lab.)

FRANZ.

Albert Gockel, Messungen der durchdringenden Strahlung bei Ballonfahrten.

Wie schon früher mit einem App., dessen Zuverlässigkeit wegen eines Unfalles nicht sicher festgestellt werden konnte, findet Vf. bei zwei Ballonfahrten mittels des WULFSchen Elektrometers und mittels eines WULFSchen Strahlungsapp., daß der Voltverlust pro Stunde in Höhen bis zu 2800, bzw. 2500 m ziemlich konstant geblieben ist. Die wahrscheinlichste Annahme ist, daß es sich um die γ -Strahlung der in der Atmosphäre und in den obersten Teilen der Erdschichten enthaltenen Zerfallsprodd. der radioaktiven Substanzen handelt, und die Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den Schlüssen von MANCINI aus seinen Beobachtungen auf dem Meere und denen von MACHE aus solchen in Innsbruck, nach denen ein bedeutender Teil der durchdringenden Strahlung von der direkten Wrkg. der in den obersten Erdschichten enthaltenen aktiven Substanz unabhängig ist. Allerdings hat BERGWITZ in 1300 m Höhe eine Abnahme der Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße auf 24% des Betrages am Boden beobachtet; Vf. hält diese Zahlen jedoch wegen einer Störung im App. nicht für einwandfrei. (Physikal. Ztschr. 12. 595—97. 15/7. [April.]

BYK.

J. Elster und H. Geitel, Weitere Untersuchungen an photoelektrischen Zellen mit gefärbten Kaliumkathoden. Die photoelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle, d. h. die bei gleicher Beleuchtungsstärke von der Flächeneinheit abgegebene Menge negativer Elektrizität läßt sich dadurch wesentlich steigern, daß man in den diese enthaltenden Vakuumzellen bei Ggw. verdünnten Wasserstoffs einen Glimmstrom leitet; dabei nimmt das blanke Metall eine charakteristische Färbung an. Die so empfindlicher gemachten Zellen, in denen ein Gasdruck von etwa 0,5 mm belassen war, zeigten nun ein allmähliches Abblässen der Färbung und zugleich eine Abnahme der Empfindlichkeit gegen geringe Lichtstärken. Durch Verbinden der Zelle mit einem GEISZLERSchen Rohr konnte nach der Farbe eines hindurchgesandten Funkens festgestellt werden, daß der Druck zurückgegangen

war; hiernach rührt das Ablassen und die Abnahme der Lichtempfindlichkeit der Zelle von der Absorption des Wasserstoffs durch das Kalium her. War anfänglich eine hinreichende Menge Wasserstoff in der Zelle vorhanden, dann bleicht die Oberflächenfarbe vollständig aus. Enthielt die Zelle statt Wasserstoff Argon oder Helium — die Vf. geben ein sehr detailliertes Verf. für die Herst. so gefüllter Zellen an —, so blieb die Farbe der Kaliumflächen und das photoelektrische Verhalten der Zellen praktisch dauernd unverändert. (Physikal. Ztschr. 12. 609—14. 1/8. [24/5.] Wolfenbüttel.)
BYK.

G. A. Hulett, *Mercuriosulfat als Depolarisator in Normalelementen*. Vf. klärt Mißverständnisse VAN GINNEKENS (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 687; C. 1911. I. 780) auf und wendet sich gegen dessen Schlüsse, die jedenfalls mit wohlbegründeten Tatsachen in Widerspruch stehen, aber auch von Annahmen ausgehen, die zum mindesten fraglich sind. Es ist keineswegs sicher, daß das Hg-Sulfat der Gleichung: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ gehorcht, und daß diese Stoffe in einer Cadmiumsulfatlsg. in normaler Weise sich auflösen und dissoziieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 411—19. 15/8. [30/3.] Princeton.)
LEIMBACH.

F. A. Kjellin, *Die elektrolytische Dissoziationstheorie unter Berücksichtigung der elektrischen Energie der Ionen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 192—212. 30/6. — C. 1911. I. 781.)
LEIMBACH.

Erik Hägglund, *Affinitätsmessungen in alkoholischen und wässrig-alkoholischen Lösungen*. Nach der genauen Best. der Beweglichkeit des Ammoniumkations $\Lambda_\infty \text{NH}_4^+ = 17,9$ in 80%ig. A. und des Hydrozylions $\Lambda_\infty \text{OH}^- = 16,5$ in 99,8%ig. A. und $= 26,1$ in 80%ig. A. wurden durch direkte Messung der Leitfähigkeit die Dissoziationskonstanten folgender SS. und Basen ermittelt: *Salicylsäure* in 99,8%ig. A. $1,35 \cdot 10^{-7}$, in 80%ig. A. $1,70 \cdot 10^{-5}$, *Zimtsäure* in 99,8%ig. A. $7,04 \cdot 10^{-9}$, *p-Nitrophenol* in 80%ig. A. $3,90 \cdot 10^{-9}$, *Essigsäure* in 99,8%ig. A. $2,1 \cdot 10^{-9}$, in 80%ig. A. $2,37 \cdot 10^{-7}$, *Piperidin* in 99,8%ig. A. $7,5 \cdot 10^{-7}$, in 80%ig. A. $1,42 \cdot 10^{-7}$, *Ammoniak* in 99,8%ig. A. $0,96 \cdot 10^{-7}$, in 80%ig. A. $4,27 \cdot 10^{-9}$, *Piperazin* in 99,8%ig. A. $5,8 \cdot 10^{-7}$, *Diäthylamin* ebenso $1,1 \cdot 10^{-7}$. Durch Best. der Hydrolyse einer Reihe von Salzen: *Anilinsalicylat*, α -*Picolinsalicylat*, *Piperidinsalicylat*, α -*Picolinacetat*, *Ammoniumacetat* und *Ammoniumsalz von p-Nitrophenol* in 80%ig. A., *Anilinsalicylat*, *Piperidinsalicylat*, *Morphinsalicylat*, *Ammoniumsalicylat*, *Morphin-* und *Ammoniumsalz der Zimtsäure*, *Piperidinacetat*, *Anilinacetat*, *Diäthylammoniumsalz der Zimtsäure* in 99,8%ig. A. ließen sich diese Werte zum Teil kontrollieren; es wurden aber auch einige Dissoziationskonstanten neu bestimmt: *Picolin* $0,51 \cdot 10^{-10}$ und *Anilin* $3 \cdot 10^{-11}$ in 80%ig. A., *Morphin* $7,8 \cdot 10^{-10}$ in 99,8%ig. A. Dazu diente die Gleichung:
$$\left[\frac{1-x}{x} \gamma \right]^2 = \frac{K_S \cdot K_B}{K_W}$$
 worin x den Grad der Hydrolyse nach der Formel $\Lambda_V = \Lambda_\infty \gamma (1-x)$ bedeutet, γ den Dissoziationsgrad des Salzes, K_S , K_B den Dissoziationsgrad der S., bzw. der Base und K_W das Ionenprod. des Lösungsmittels. Das Ionenprod. K_W wurde aus der Hydrolyse des Ammoniumsalzes des p-Nitrophenols in 80%ig. A., des Ammoniumsalzes der Zimtsäure, des Piperidinacetats und des Anilinacetats in 99,8%ig. Lsg. berechnet $K_W = 1,27 \cdot 10^{-15}$ in 80%ig. A., $K_W = 0,5 \cdot 10^{-15}$ in 99,8%ig. A.

Der Grad der Hydrolyse wurde nach der Formel $x = \frac{\Lambda_{\text{beob.}} - \Lambda_{\text{Salz}}}{\Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_{\text{Salz}}}$ noch berechnet für *Succinimid* 1. in absol. A. 6,7%, 2. in 80%ig. A. 2,0%, für *Chloral-*

hydrat entsprechend 1. 44,2%, 2. 17,9%, Acetoxim 1. 91,8, 2. 84,8, Phenol 1. 11,49, 2. 9,41. $1-x$ war bei dem Piperidinsalz der Palmitinsäure 0,54 in absol. A., 0,95 in 80%ig. A., für Piperidinacetat 0,67 in absol. A., 0,99 in 80%ig. A. Die Hydrolyse wächst stets mit steigendem Alkoholgehalt. Als Dissoziationskonstante berechnet sich nach der Formel $\frac{K_S}{K_W} = \frac{1-x}{x^2} \cdot V$ für Succinimid in 99,8%ig. A. $9,5 \cdot 10^{-2}$, für Chloralhydrat 1. in 80%ig. A. $3,2 \cdot 10^{-12}$, 2. in 99,8%ig. A. $1,4 \cdot 10^{-13}$, für Acetoxim entsprechend 1. $2,6 \cdot 10^{-14}$, 2. $6 \cdot 10^{-15}$, für Phenol 1. $1,4 \cdot 10^{-11}$, 2. $3 \cdot 10^{-12}$.

Auch die Salzbildung einiger Ketone: Benzolaceton, Äthylaceton, Benzophenon, Benzoin mit NaOH wurde gemessen. Sie ist sehr gering und scheinbar in absol. A. größer als in 80%igem. Bei Benzoin wurde in beiden Lösungsmitteln langsame Salzbildung beobachtet. Gemessen wurde ferner die langsame Salzbildung von Phenylnitroäthylen mit NaOH und die Geschwindigkeit dieser Rk., sowie die Salzbildung einiger aromatischer Nitrokörper. Deutlich war die Salzbildung unter diesen nur bei 1,3,5-Trinitrobenzol und 1,2,4,6-Trinitrotoluol, bei letzterem war langsame Salzbildung zu konstatieren. Festgestellt wurde, daß die Salze der 3 Dinitrobenzole sich nicht ohne Mitwirkung von reduzierenden Stoffen bilden, daß vielmehr bei ihrer B. der A. als Reduktionsmittel und das Platinschwarz als Katalysator wirken. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 11. 1—31. 29/3. [11. 1.] Stockholm. Lab. f. allg. u. organ. Chemie der Hochschule.) LEIMBACH.

J. Sam Guy und Harry C. Jones, Leitfähigkeit und Viscosität in gemischten glycerinhaltigen Lösungsmitteln. Zur Verwendung kamen an Salzen Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Barium-, Strontiumchlorid, Kalium-, Natrium-, Rubidium-, Ammonium-, Calcium-, Barium-, Strontiumbromid, Natrium-, Ammoniumjodid, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Barium-, Strontiumnitrat. Bestimmt wurde die Leitfähigkeit bei Verdünnungen bis 1600 und die Viscosität, bezw. die ihr reziproke Fluidität in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. Die Lsgg. in reinem Glycerin hatten Temp. von 25, 35, 45, 55, 65, 75°. Außerdem kamen noch zur Unters. Lsgg. einiger Salze in W. mit 75, 50, 25, 0% Glycerin, in Äthylalkohol mit 75, 50, 25, 0% Glycerin, in Methylalkohol bei 25, 35, 45°. Einige Resultate sind auch als Kurven gezeichnet. Zusammenfassend läßt sich sagen:

Glycerin bildet Mischungen mit W., Äthylalkohol und Methylalkohol, deren Eigenschaften nicht additiv sind. Das steht im Einklang mit früheren Resultaten. Die Kurven der Fluidität u. Leitfähigkeit in reinem Glycerin sind innerhalb der Temp. 25—75° einander sehr ähnlich. Salze mit der größten Lösungsfähigkeit zeigen die höchsten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, u. zwar um so höher, je verdünnter die Lsg. ist. In gemischten Lösungsmitteln, die Glycerin enthalten mit W., Äthylalkohol, Methylalkohol, sind die Kurven der Leitfähigkeit u. Fluidität streng analog. Die molekularen Leitfähigkeiten ternärer Elektrolyte in Glycerin sind bei schwachen Verdünnungen gewöhnlich kleiner als die der binären Elektrolyten unter denselben Bedingungen, während bei starken Verdünnungen allgemein das Umgekehrte der Fall ist. Während die Mehrzahl der untersuchten Salze die Viscosität des Glycerins erhöht, wirken NaNO₃, NH₄Br, NH₄J, RbBr erniedrigend darauf ein. Vff. weisen auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Glycerolaten hin. (Amer. Chem. Journ. 46. 131—97. August. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

A. Benrath und J. Wainoff, Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen. Die frühere Unters. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 693; C. 1909. I. 248) wird auf die Salzpaare Chlorkalium und Chlorsilber, Chlorkalium und Kalium-

chromat ausgedehnt und leitet zu entsprechendem Schluß. Die Abhängigkeit des Leitvermögens krystallisierter Salze von der Temp. kann durch die allgemeine Formel: $\log K = a + bt$ dargestellt werden. Sowohl beim Schmelzpunkt als auch bei anderen Umwandlungspunkten treten — manchmal sehr große — Diskontinuitäts-sprünge auf. Die Form der Leitfähigkeitsisothermen von Salzgemischen ist abhängig von deren Konstitution. Salze und Salzgemische verhalten sich in allen Stücken umgekehrt wie Metalle und Metallegierungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 257—68. 1/8. [21/2.] Königsberg i. Pr. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Friedrich Körber, *Zu Herrn Lussanas Bemerkung: Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen.* Vf. weist die von LUSSANA (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 420; C. 1911. I. 1622) erhobenen Ansprüche als unbegründet zurück. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 420—22. 15/8. [25/5.] Göttingen. Inst. f. physikal. Chemie.) LEIMBACH.

O. M. Corbino, *Elektromagnetische Effekte, die von der Verzerrung herrühren, welche ein Feld an der Bahn der Ionen in Metallen hervorbringt.* (Vgl. S. 339.) Wird das Prod. aus der absol. Geschwindigkeit jeder Ionengattung, im Sinne der Elektronentheorie der metallischen Leitfähigkeit, und dem Bruchteile der Gesamtstromstärke, die durch einen der beiden entgegengesetzten Ströme transportiert wird, als Moment dieser Ionengattung, die Differenz der beiden Momente als das Differentialionenmoment bezeichnet, so ergibt die Rechnung, daß in einer in einem Magnetfelde befindlichen radial von einem elektrischen Strom durchflossenen Metallscheibe die Bahnen der beiden Ionengattungen zwei verschiedene logarithmische Spiralen bilden, und daß die elektromagnetische Wrkg. jeder Ionengattung dem Differentialionenmoment, der Gesamtstromstärke und der äußeren Feldstärke proportional ist. Der Vers. zeigte in der Tat, daß eine Wismutscheibe, durch die in radialer Richtung ein elektrischer Strom ging, ohne magnetisches Feld auf eine um die Scheibe geführte Spule keine Wrkg. ausübte, wohl aber einen Induktionsstrom in ihr hervorrief, wenn vorher ein Elektromagnet erregt war, zwischen dessen Polschuhen die Scheibe sich befand. Die Richtung des Induktionsstromes war bei zentrifugal gerichtetem Strome so, als ob die Scheibe in eine magnetische mit dem Umlaufsinne des magnetisierenden Stromes umgewandelt war, bei zentripetalem Strome die entgegengesetzte. Weiter zeigte der Vers., daß die Wrkg. der Gesamtstromstärke proportional und daß im Wismut das Differentialmoment negativ ist, daß also das Moment der negativen Ionen überwiegt; daß sie nicht proportional der Feldstärke, sondern langsamer als diese ansteigt, läßt sich durch Nebenstände erklären. Unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der positiven Ionen der der negativen gleich, und daß die Änderung der Ionenzahl mit der Temp. für beide Arten dieselbe ist, ergibt die Rechnung ferner, daß der elektromagnetische Effekt der verschiedenen Metalle ungleich weniger verschieden ist, als der Halleffekt. Wird die Energie der von einem radialen Strome durchflossenen Scheibe im magnetischen Felde berücksichtigt, so ergibt die Rechnung ein Kräftepaar, wenn das Feld mit der Normale der Scheibe einen Winkel bildet; in der Tat konnte ein solches beobachtet werden, wenn im Felde eine Wismut- und eine Kupferscheibe längs des Umfanges verbunden u. in den Mittelpunkten an Drähte angeschlossen waren, durch die ein Strom geführt wurde; die Drähte waren gegen die AMPÈRESche elektrodynamische Wrkg. geschützt. Wie die radial von einem elektrischen Strome durchflossene Scheibe im magnetischen Felde in eine magnetische Scheibe verwandelt wird, so ruft umgekehrt die Erregung des Feldes in der Scheibe eine radial gerichtete elektromotorische Kraft hervor; ihre Richtung erwies sich, wie nach der Theorie zu erwarten war, von der Feldrichtung unabhängig

Schließlich wurde eine Wismutscheibe zwischen den Polflächen eines Elektromagnets so aufgehängt, daß sie mit den Kraftlinien einen Winkel von 45° bildete; ihr Orientierungsbestreben war durch die Torsion des Aufhängefadens aufgehoben. Wurde nun der Mittelpunkt der Scheibe durch ein Lichtbündel erwärmt, so zeigte sich ein energisches Kräftepaar, welches die Scheibe parallel den Kraftlinien zu stellen suchte; die Wrkg. kehrte sich nicht um, wenn die Richtung des Feldes gewechselt wurde, wohl aber, wenn nicht der Mittelpunkt, sondern der Rand der Scheibe erwärmt wurde. Die Erscheinung ist leicht zu erklären, wenn man von der Auffassung DRUDES über die Wärmeleitung der Metalle ausgeht. Das Kräftepaar ergibt sich dem Quadrate der Feldstärke und dem Wärmefuß proportional und hängt von einer für jedes Metall charakteristischen Konstanten ab, die nach den vorhandenen Daten für Kupfer und Silber Null sein muß, für Nickel sich zu 2,4, für Eisen zu 67, für Antimon zu 900 und für Wismut zu 12300 ergibt. (Physikal. Ztschr. 12. 561—68. 15/7. [1/4.] Phys. Inst. d. Univ. Rom.) BYK.

Louis Malcèlès, Über den sogenannten „Durchdringungseffekt“ bei Dielektriciis. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 348—63. Juli. — C. 1910. II. 361.) BUGGE.

Max Reinganum, Ionenbeweglichkeit in Gasen. I und II. Zur Erklärung der Tatsache, daß schwere Ionen in leichten Gasen ungefähr dieselbe Beweglichkeit besitzen wie die Ionen dieser Gase selbst, ist eine Hypothese aufgestellt worden, die nach Ansicht des Vfs. einfache Tatsachen unnötig kompliziert. Indem Vf. von der Theorie von LANGEVIN ausgeht, jedoch nicht von einem früher von ihm gegebenen Ausdruck für die Ionenbeweglichkeit, sondern von einer späteren, aus den MAXWELLSchen Grundgleichungen für kinetische Gastheorie abgeleiteten, und in diese für eine von LANGEVIN nur graphisch wiedergegebenen Funktion den aus dieser Darst. sich ergebenden analytischen Wert einsetzt, gelangt er zu dem Schlusse, daß die Ionenbeweglichkeit einem Prod. proportional ist, in dem der eine Faktor beim Ersetzen eines leichten Ions durch ein schweres allerdings kleiner wird, im Höchsthalle im Maße $1:\sqrt{2}$, der andere aber wächst, so daß wenigstens qualitativ eine Kompensation eintritt. Wird dann die Theorie auf reine Gase angewandt, so zeigt sich unter Benutzung der vorliegenden experimentellen Daten, daß die Annahme, daß die typischen Kräfte der Ionen auf die Moleküle dielektrischer Natur sind, und gleichzeitig die Molekulargröße der Ionen die normale ist, und daß endlich die Annäherung des Ionenzentrums zum Molekülzentrum gerade bis auf Molekulardurchmesser erfolgt, zu Werten für den scheinbaren Ionenquerschnitt führt, die weit hinter den beobachteten zurückbleiben, und daß die größten Abweichungen gerade bei den einfachsten, schwer zu verflüssigenden Gasen auftreten. Durch Anbringen von Korrektionsfaktoren an gewisse in dem Ausdrucke für die Ionenbeweglichkeit enthaltene Zahlen lassen sich die berechneten Werte mit den beobachteten in Einklang bringen, und es zeigt sich dann, daß die Ionenbeweglichkeit schwerer Ionen in leichten Gasen ungefähr gleich der Beweglichkeit der Ionen des leichten Gases selbst ist. Die so abgeänderte Formel zeigt eine Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Temp., die, in erster Annäherung, Proportionalität ergibt, wie dies PHILLIPS durch Vers. gefunden hat. Die in die Rechnung eingeführten Korrekturen erhalten eine physikalische Bedeutung, wenn man annimmt, daß Ion oder Molekül oder beide von der Kugelform abweichen, und ferner, daß die Ladung des Ions nicht in seinem Mittelpunkt liegt, Abweichungen, die zwar in der kinetischen Gastheorie, nicht aber bei den weit größeren elektrischen Kräften zu vernachlässigen sind. Weiter kann man noch annehmen, daß auch bei Abwesenheit äußerer Kräfte auf den Molekülen dauernd elektrische Momente infolge auf ihnen befindlicher räumlich getrennter

Elementarladungen vorhanden sind; auch solchen Momenten ist, wie eine Rechnung auf Grund der statistischen Mechanik zeigt, in den gefundenen Formeln Rechnung getragen. (Physikal. Ztschr. 12. 575—80. 15/7. [2/5.] 666—71. 15/8. [12/6.] Phys. Inst. d. Univ. Freiburg i. B.) BYK.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie*. Über Fortschritte auf diesem Gebiet im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 941—43. 29/8. 962—63. 2/9.) BUSCH.

J. Malassez, *Untersuchungen über die Kathodenstrahlen*. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit ist nach Le Radium 8. 67 bereits C. 1911. I. 1572 referiert worden. Im zweiten Teil wird die von SIMON gebrauchte SCHUSTERSCHE Formel vom Vf. auf die Ermittlung von e/m angewandt. Der genaue Wert von e/m liegt nahe bei $1,77 \cdot 10^7$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 231—75. 397—424. Juni u. Juli.) BUGGE.

Jules Courmont und Ch. Nogier, *Allmähliche Abnahme der Leistung an ultravioletten Strahlen von Quarzquecksilberdampflampen bei hoher Temperatur*. Schon frühere Beobachter (BORDIER, Arch. d'électr. méd. 1910. S. 396) haben festgestellt, daß bei hoher Temp. funktionierende Quarzquecksilberlampen neu mehr ultraviolette Strahlen aussenden, als in abgenutztem Zustand. Der Vf. zeigt, daß das von abgenutzten Quecksilberlampen emittierte Linienspektrum etwas weniger intensiv, das gleichzeitig ausgesandte kontinuierliche Spektrum viel weniger intensiv als bei neuen Lampen ist. Die Abnahme der ultravioletten Strahlung erstreckt sich also hauptsächlich auf dasjenige Spektrum, welches bei der hohen Temp. entsteht. Auch die photochemische Wirksamkeit der Quecksilberlampen nimmt, wie mit Hilfe von BORDIER'SCHEM Reagens gezeigt werden konnte, mit der Zeit progressiv ab. Während die Strahlung neuer Lampen eine Zerstörung der Epidermis mit lebhaften Verbrennungserscheinungen bewirkt, rufen die Strahlen von länger gebrauchten Lampen nur leichte Rkk. hervor. Die Ursache dieser Verringerung der Ultraviolettmission bei hoher Temp. ist in einer Veränderung der inneren Wand der Quarzröhre zu suchen, die sich nach und nach mit einem grauen Beschlag (Quecksilbersilicat?) bedeckt; möglicherweise käme als Ursache auch die Änderung der Zusammensetzung des gasförmigen Mediums in Betracht, in dem das Leuchten des Hg vor sich geht. Als praktische Konsequenz ergibt sich durch geeignetes Abkühlen der Lampen während ihres Betriebes eine Temperaturerhöhung des Quarzes zu vermeiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1746—47. [19/6.*]) BUGGE.

Chanoz, *Nach dem Fixieren der bestrahlten Bromsilbergelatineplatte physikalisch entwickelte Bilder. Wirkungen von Licht und X-Strahlen allein oder von beiden zusammen*. (Vgl. S. 258.) Man kann annehmen, daß eine mit Licht oder X-Strahlen bestrahlte, dann fixierte und gewaschene Platte aktive Keime enthält, die fähig sind, die Kondensierung des nascierenden, von dem physikalischen Entwickler erzeugten Silbers herbeizuführen. Bei einer Bestrahlung von kurzer oder mittlerer Dauer zeigt die empfindliche Platte keine sichtbare Veränderung, weder vor noch nach dem Fixieren. Anders ist es mit Platten, deren Bestrahlung stark war: stark oder lange bestrahlte Flecken erscheinen vor dem Fixieren dunkler als weniger exponierte; nach dem Fixieren werden die intensiv bestrahlten Stellen nicht vollkommen durchsichtig. Über den Charakter der unsichtbaren Keime ist nichts Näheres bekannt. Doch scheint das fixierende Mittel bei der Zus. dieser Keime eine bemerkenswerte Rolle zu spielen; es ist nämlich möglich, durch Variieren der Konzentration des Fixiermittels nach dem Fixieren Bilder zu bekommen, die nicht identisch sind. Über die Unterschiede, die man bei Negativen erhält,

wenn man sie entweder nach dem Fixieren physikalisch oder nach der gewöhnlichen Methode unmittelbar entwickelt, muß im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1832—34. 26/6. [12/6.*]) BUGGE.

H. Buisson und Ch. Fabry, Über die Messung der Intensität der verschiedenen Strahlen einer komplexen Strahlung. Die von den Vff. ausgearbeitete Methode besteht in der Messung der gesamten Intensität einer Strahlung nach ihrem Durchgang durch verschiedene, jede ihrer Strahlenarten in bekannter Weise modifizierende Absorptionsmittel. Als Beispiel führen die Vff. die Messung der Intensität der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe an: Eine Wasserschicht von 2 cm Dicke absorbiert vollkommen die infrarote Strahlung der Lampe; eine Lsg. von Kaliumchromat läßt nur die grünen, gelben und roten Strahlen hindurch, die mittels Eosin und Fuchsin weiter zerlegt werden. Die Strahlen 4358, 4046 u. 3660 werden gemessen, indem man die Absorption durch Petroleum, eine Lsg. von Chininsulfat und eine verd. Lsg. von Kaliumchromat zu Hilfe nimmt. Die Absorption durch Glas und verschiedene Lsgg. von Oxalsäure gestattet die Intensitäten der Strahlen von geringerer Wellenlänge zu erhalten. Wählt man als Einheit die Intensität der grünen Strahlung, so haben die Intensitäten der anderen Strahlen folgende Werte: Rot 0,13; 5769 und 5790 0,49; 5460 1,00; 4358 0,88; 4046 0,64; Gruppe 3660 0,41; Gruppe 3130 0,79; 2536 0,32; Gesamtstrahlung (inkl. Infrarot) 60. (Diese Resultate beziehen sich auf die Strahlung einer Heräuslampe mit einem Stromverbrauch von 95 Watt bei einer Stromintensität von 3,5 Ampère; die Intensitäten sind gemessen in der Richtung senkrecht zur Achse der Lampe.) In absol. Maß beträgt die Intensität der Strahlung 5460 in einem Abstand von 1 m von der Lampe $0,583 \times 10^{-6}$ Watt pro qcm; die Gesamtstrahlung ist 35×10^{-6} Watt pro qcm. Die Intensität der Strahlung ist nicht in allen Richtungen die gleiche. Es wurde gefunden, daß das Verhältnis zwischen der mittleren sphärischen Intensität und der Intensität in der normalen Richtung 0,8 beträgt. Hieraus läßt sich die gesamte Strahlung der Lampe nach allen Richtungen für jede Strahlenart berechnen. Man erhält für die Gesamtstrahlung 35 Watt; die gelbe und grüne Strahlung, die fast ausschließlich für Beleuchtungszwecke in Betracht kommen, entspricht einer Strahlungsintensität von 0,9 Watt. Die Differenz zwischen den der Lampe zugeführten 95 Watt und den von ihr ausgestrahlten 35 Watt repräsentiert den Verlust durch Konvektion in der Luft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1838—41. [26/6.*]) BUGGE.

L. Houllevigue, Über die im Innern von Glühlampen erzeugten Kathodenstrahlen. (Vergl. S. 8.) Die schon früher beschriebenen, aus dem Kohlefaden der Glühlampe stammenden *Kathodenstrahlen* bestehen aus Elektronen, die den Gesetzen des Elektromagnetismus gehorchen. Ihre Geschwindigkeit beträgt 1000—5000 km pro Sekunde. Das Mißlingen der bisher angestellten Verss. zum Nachweis der Ablenkbarkeit der Strahlen durch ein elektrostatisches Feld erklärt sich durch die spezielle Versuchsanordnung, bei der das zur Anwendung kommende Feld nicht gleichförmig, sondern an den Elektroden lokalisiert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1846—49. [26/6.*]) BUGGE.

W. Reinders, Studien über Photohaloide. I. und II. Es werden die Ergebnisse früherer Unterss. des Vf. (Chemisch Weekblad 7. 961; 8. 299; C. 1911. I. 454. 1782) mit einigen Ergänzungen kurz wiedergegeben; dann werden die fremden Arbeiten, welche der Subhaloidtheorie der Photohaloide zur Stütze dienen, kritisch besprochen, und aus ihnen die Tatsachen, welche für die Silberabsorptionstheorie des Vf. sprechen, hervorgehoben. Zusammenfassend aber wird gefolgert, wie alle

Eigenschaften der Photohaloide darauf hinweisen, daß die Photohaloide normale Silbersalze sind, welche von einer kleinen Quantität kolloidalen Silbers gefärbt sind. Über die Weise, in der die kolloidalen Silberteilchen in dem Silberhaloidkrystall verteilt sind, kann man sich dann eine ähnliche Vorstellung machen, wie sie SIEDENTOPF für die Verteilung des metallischen Na im Steinsalz gegeben hat, und kann die verschiedenen Eigenschaften der Photohaloide u. des latenten Bildes auf die Verschiedenheit der Zahl, Form und Verteilung dieser kolloidalen Ag-Teilchen im festen Silberchlorid zurückführen. Wenn man sieht, wie dieselbe Reihenfolge der Farben: Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau, welche man bei der Reduktion von Gold- oder Silberlsgg. beobachten kann, und die ihr Ende mit der Koagulation des Metalles findet, auch bei der Belichtung der Photohaloide auftritt, so ist es wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der Farben des Photohaloids hauptsächlich einem Größenunterschied der Silberteilchen zugeschrieben werden muß. Nähere Unterss. über die Absorption anderer Stoffe in den Chlorsilberkrystallen müssen diese Ansichten bestätigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 213—26, 30/6. 356—66. 1/8. [April]; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 10—14. Juli. Delft. Anorgan.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

E. Stenger und H. Heller, *Über die Abschwächung mit Persulfat*. Auf Grund der Beobachtung von LÜPPO-CRAMER und VON PINNOW, daß die abschwächende Wrkg. des Ammoniumpersulfats durch Zusatz von Silbernitrat erhöht wird, u. der eigenen Feststellung, daß der Charakter des Abschwächungsprozesses in hohem Maße von der Beschaffenheit, insbesondere von dem Chlorgehalt des benutzten W. abhängig ist, haben die Vff. den Vorgang in folgender Weise erklärt: So lange keine freien Silberionen in der Lsg. vorhanden sind, ist die Wrkg. des Ammoniumpersulfats nur gering; erst vermöge dieser Wrkg. vermehren sich die freien Silberionen und die Wrkg. des Persulfats wird intensiver. Ein Zusatz von Silbernitrat, durch den die Anzahl der Silberionen vergrößert wird, erhöht die Wrkg., eine Entziehung von Silberionen schwächt sie ab. Eine solche Entziehung tritt, wenn Chlor im W. vorhanden ist, ein durch B. des in W. nicht l. Chlorsilbers. Ist das Chlor reichlich vorhanden, so werden alle entstehenden Silberionen der Lsg. entzogen, die Abschwächung ist gering; ist aber nur wenig Chlor im W., so werden durch sie die wenigen Silberionen der dünnen Stellen gebunden, und diese Stellen sind vor der Abschwächung geschützt, an den dichten Stellen bleiben noch so viele Silberionen frei, daß das Ammoniumpersulfat seine abschwächende Wirkung ausübt. Dieser Erklärung hat LÜPPO-CRAMER eine andere gegenübergestellt, die zurückgewiesen wird, da sie den in der Gradationskurve an der Grenze zwischen den geschützten und nicht geschützten Stellen auftretenden Knick und die Abhängigkeit seiner Lage vom Chlorgehalt nicht zu erklären vermag und die nachträgliche Behandlung der abgeschwächten Platte mit Fixiersalz den Charakter ihrer Gradationskurve nicht ändert. Allerdings hat LÜPPO-CRAMER für Platten, die durch andere Mittel abgeschwächt waren, eine Änderung der Gradationskurve durch das Fixieren beobachtet; diese Beobachtungen haben die Vff. bei ihren Platten teils überhaupt nicht bestätigt gefunden, teils nur bei stark saurer Abschwächungsflüssigkeit, bei der auch nach der Erklärung der Vff. die beobachtete Tatsache zu erwarten ist. Eine Stütze für ihre Erklärung finden die Vff. in der neu beobachteten Tatsache, daß in einer gut ausnivellierten, nicht bewegten Schale der erwähnte Knick in der Gradationskurve nach 5 Min. bei niedrigerer Schwärzung als nach 3 Min. lag u. nach 10 Min. vollständig verschwunden war. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 389—400. Juli. [5/4.] Photochem. Lab. Charlottenburg.)

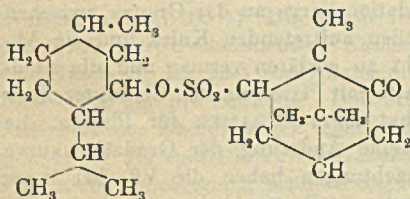
BYK.

A. Foix, *Über die Strahlung des Auerstrumpfes und der amorphen Körper im allgemeinen*. Der Vf. stellt Formeln für das Emissions-, Reflexions- und Transmissionsvermögen amorpher Blättchen von Oxyden als Funktion ihrer Absorptions- und diffusen Reflexionskoeffizienten auf. Die Formel für das Emissionsvermögen wird für Blättchen aus *Ceroxyd* oder aus *Cer-* u. *Thoroxyd* experimentell bestätigt. Insbesondere wird der Einfluß der Oberflächendichte, der Schichtdicke etc. auf das Emissionsvermögen klargestellt. Die Anwendung der Formel auf den *Auerschen Glühstrumpf* ergibt, daß die gute Lichtausbeute des Strumpfes weniger von dem Verhältnis seiner Bestandteile als vielmehr von der Oberflächendichte seines *Ceroxyds* abhängt. Nach der Formel des Vfs. sind die Mengenverhältnisse der Komponenten des *Auerschen Glühstrumpfes* nicht die günstigsten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 281—347. Juli. Univ. Algier.)

BUGGE.

L. Tschugajew, *Über einen neuen Typus der anomalen Rotationsdispersion. Ein Beitrag zur Kenntnis der optischen Superposition*. (Vorläufige Mitteilung.) Außer den beiden, von *BIOT* und von *COTTON* entdeckten Typen der anomalen Rotationsdispersion existiert noch ein dritter Typus, welcher mit dem Prinzip der optischen Superposition in kausalem Zusammenhang steht. Letzteres Prinzip besteht darin, daß sich für jedes mehrere asymmetrische C-Atome enthaltende Mol. die Partialdrehungen zu dem Drehwerte des gesamten Moleküls algebraisch summieren. Eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen as. C-Atome im Molekül scheint kaum vorhanden zu sein. — Als Bezeichnung für diesen neuen Typus schlägt Vf. *anomale Rotationsdispersion durch intramolekulare Superposition*, oder kurz *intramolekulare Dispersionsanomalie* vor, für den von *BIOT* entdeckten Typus *extramolekulare Dispersionsanomalie*. Für ersteren Fall lassen sich Dispersionskurven von ganz ähnlicher Form voraussehen, wie sie bei letzterem beobachtet wurden. Während indessen bei der extramolekularen Superposition die Anomalie in einem bestimmten Konzentrationsgebiet regelmäßig auftreten muß, ist man bei der intramolekularen auf die stöchiometrischen Verhältnisse angewiesen, in welchen die das betreffende Molekül bildenden Radikale in Verb. treten.

Zwecks Gewinnung einer solchen Verb. mit intramolekularer Dispersionsanomalie wurde eine Reihe von Estern, Amiden etc. dargestellt, deren Komponenten verschiedene Dispersion und entgegengesetztes Drehungsvorzeichen aufweisen; es ist wesentlich, daß die Dispersionskoeffizienten möglichst weit auseinander liegen. Eine Verb. der gesuchten Art fand man in der Kombination von β -Camphersulfosäure und natürlichem l-Menthol, dem *d*- β -Camphersulfosäure-l-menthylester (Formel



nebenstehend). — Durch vorläufige Verss. wurde festgestellt, daß die aliphatischen ebenso wie die aromatischen Menthol-ester, welche nach links drehen, n. Dispersion aufweisen (1,94—2,00). Die Ester der *d*- β -Camphersulfosäure drehen dagegen nach rechts und zeigen eine bedeutend stärkere Dispersion als die Menthylester inaktiver SS. — Man erhält

den *d*- β -Camphersulfosäure-l-menthylester aus dem Chlorid der β -Camphersulfosäure und l-Menthol nach der Pyridinmethode (auch mit Hilfe des Natriummentholats); Krystalle; zeigt schwache Linksdrehung. Die anomale Rotationsdispersion ist deutlich erkennbar (Kurve und Tabelle im Original).

Die numerischen Werte des Drehungsvermögens ebenso wie die Dispersion werden durch die Natur des Lösungsmittels stark beeinflußt, was für anomale Dispersion charakteristisch ist. Der allgemeine Typus der Kurven ist dagegen vom

Lösungsmittel unabhängig. — Im Gegensatz hierzu ist der *l*-Menthylester der *l*- β -Camphersulfosäure stark linksdrehend und zeigt vollkommen n. Rotationsdispersion (2,12); auch werden hier weder die absoluten Drehungswerte, noch die Dispersion durch das Lösungsmittel merklich beeinflußt. — Die extra- u. die intramolekulare Anomalie verdanken ihren Ursprung dem Umstande, daß es überhaupt aktive Körper, bezw. imaginäre Partialdrehungen mit verschiedener Dispersion geben kann. Da nun aber sehr wahrscheinlich größere Unterschiede in der Dispersion in kausalem Zusammenhang stehen mit dem Vorhandensein selektiver Absorption in benachbarten unsichtbaren Spektralregionen, so ist die Frage, ob in dem von COTTON entdeckten Typus nicht etwa ein Grundtypus vorliegt, u. ob man nicht die beiden anderen Typen als sekundäre Unregelmäßigkeiten in der allgemeinen Dispersionskurve zu betrachten hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2023—30. 22/7. [19/6.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Kais. Univ.) JOST.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien*. II. Über die Klassifikation der Lichtreaktionen. Die Klassifikation basiert auf 2 Grundeigenschaften der Lichtrk.: 1. daß sie stationäre Vorgänge sind, die also nur während des Zuflusses der strahlenden Energie stattfinden, 2. daß ihr Mechanismus von dem der gewöhnlichen Dunkelrk. ganz verschieden ist. Daraus folgt dann, daß die Eigenschaften eines chemischen Prozesses im Lichte sich aus den Eigenschaften des reinen Lichtvorganges und der Dunkelrk. summieren. Beim Lichtvorgang ist der Temperaturkoeffizient sehr klein. Die ganze Klassifikation unterscheidet zunächst irreversible u. reversible Vorgänge. Bei den ersten spielt die Additivität, bei den letzten die Stationarität die Hauptrolle.

Unter den irreversiblen Vorgängen sind 3 Haupttypen unterschieden, die dann aber auch mit teilweisen Beschränkungen miteinander kombiniert auftreten. Zu dem ersten Typus gehören die sogenannten reinen „photokatalytischen“ Rkk., die nur im Lichte und ohne Dunkelrk. und Nachwrkg. verlaufen. Hierher gehört das Ausbleichen der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen. Dieser Typus kann dadurch modifiziert werden, daß die Rk., wiewohl mit anderem Mechanismus, auch im Dunkeln mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, ohne daß aber die Belichtung selbst Nachwrkgg. zeigt. Beispiel: Oxydation der HJ in wss. Lsg. Der zweite Typus ist die reine „photochemische Katalyse“. Die Rk. findet ohne Katalysator weder im Dunkel noch im Lichte statt, mit Katalysator aber nur im Lichte und ohne Nachwrkg. Beispiel: Ozonzers. in Ggw. von Cl bei tiefen Temp. Der dritte Typus wird als „photochemische Nachwirkung“ bezeichnet: Nach dem Zusatz minimaler Mengen bestimmter Stoffe im Lichte tritt eine Rk. ein u. schreitet auch im Dunkel mit derselben Geschwindigkeit wie im Lichte fort, während sie ohne diesen Zusatz weder im Dunkel noch im Licht erfolgt ist; die Zusätze werden zu Dunkelkatalysatoren. Gegen anderes Licht kann die gegen ihr erstes Licht unempfindliche Rk. empfindlich sein. Beispiel: Zers. der H_2O_2 durch Blutlaugensalze.

Als vierter Haupttyp entwickeln sich noch aus der Kombination aller drei bisherigen Typen die „scheinbaren photochemischen Gleichgewichte“. Man erhält sie bei bestimmter Kombination photokatalytischer und Dunkelrk. oder auch Lichtrk., die aber gegen anderes Licht empfindlich ist. Beim Belichten und nachherigen Abblenden ergeben sich Erscheinungen, die den wahren Gleichgewichten gegenüber irgend einer Reaktionskomponente sehr ähnlich sind. Als Spezialfall aber dieses 4. Typus ist die photochemische Übertragungskatalyse zu betrachten. Beispiel für beides: Jodwasserstoff + Sauerstoff + phosphorige S. HJ gibt Jod frei, welches von der phosphorigen S. verschluckt wird. Im Lichte überwiegt der

erste, im Dunkel der zweite Vorgang. Phosphorige Säure aber wird jetzt irreversibel zu Phosphorsäure oxydiert.

Unter den reversiblen Lichttrkk. unterscheidet Vf. 2 Haupttypen: 1. Im Lichte stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Dabei kann entweder die eine Teilrk. des Gleichgewichtes eine reine Lichtrk. sein, die andere eine Dunkelrk. und das Gleichgewicht wird durch das absorbierte Licht und die Temp. reguliert, (als Beispiel dient die Umwandlung Anthracen \rightleftharpoons Dianthracen), oder die eine Teilreaktion ist eine reine Lichtrk., die andere ist empfindlich gegen Licht anderer Wellenlänge. Das Gleichgewicht wird durch die Temp. und das Verhältnis der absorbierten Lichtmenge der beiden Wellenarten bestimmt. Ist die Geschwindigkeit der zweiten Teilrk. im Dunkel sehr gering, so hängt das Gleichgewicht nur von den absorbierten Lichtmengen ab. — 2. Das Licht verschiebt ein Dunkelgleichgewicht. Hierbei wird entweder nur die eine Teilrk. durch das Licht beeinflusst oder beide werden durch Licht verschiedener Wellenlängen beeinflusst. Beispiel: die verschiedenen Schwefelmodifikationen in fl. Zustand. Das Dunkelgleichgewicht kann sich aber auch so langsam einstellen, daß praktisch nur die Lichtwrkg. in Frage kommt. Das Gleichgewicht wird dann nur durch das Verhältnis der absorbierten Lichtmengen beider Strahlenarten reguliert. Beispiel: $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Die Wrkg. der Katalysatoren auf die Lichtgleichgewichte ist noch nicht studiert. Weitere Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 472—81. 15/8. [23/2.] Moskau. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) LEIMBACH.

Karl Schaum, *Über die Verwendung von Kinoobjektiven für Spektrographien.* Für die spektroskopische Unters. lichtschwacher Strahlungen reichen die gewöhnlichen Spektrographen nicht aus. Die Verwendung eines Kondensors vor dem Spalt kommt nicht in Betracht, da es sich stets um Strahlungsflächen von großer Flächenausdehnung handelt; es können also nur sehr kurzbrennweitige Systeme dem Übelstande abhelfen. Als solches ist ein Kinoobjektiv zu empfehlen, dessen relative Öffnung bis auf etwa 1:2 herabgedrückt werden kann. Durch Befestigen einer kleinen Kamera an einem gewöhnlichen Spektralapp. konnte nun W. HORN-SCHU die Lage der Grenzen der Bänder u. ihrer Maxima für einige sehr schwache Strahlungen feststellen, so für das Ozonleuchten bei der Oxydation des Pyrogallols, für die Radiolumineszenz einer Reihe Substanzen, für die Kathodelumineszenz des Kalkspats während der Bestrahlung u. im Stadium schwachen Nachleuchtens, für die Phosphoreszenz der BALMAINSchen Leuchtfarbe u. der SIDOTSchen Blende im Stadium starken Leuchtens und in dem schwachen Nachleuchtens; mit einem Objektiv vom Öffnungsverhältnis 1:7 war auch bei 10-stdg. Exposition in den letzten Fällen ein Spektrogramm nicht zu erhalten. Verss. mit BaPtCy₄ zeigten, daß die Lage der Bänder von der Art der Erregung unabhängig ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 414—16. Juli. Physik. Inst. Marburg i/H. 1908. Physik.-chem. Inst. Leipzig 1911.) BYK.

P. Ehrenfest, *Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik.* Es soll ein Kriterium dafür gefunden werden, wie man in jedem Einzelfall das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip anwenden muß, um für den erwarteten Effekt das richtige Vorzeichen zu bekommen. Die übliche Formulierung des Prinzips ist unrichtig, der von BRAUN gegebene Beweis des Prinzips nicht stichhaltig; die Parameterwahl muß in bestimmte Grenzen gebracht werden. Es zeigt sich, daß man eine einwandfreie Formulierung des Prinzips nur durch eine große Komplikation erreichen kann, indem man vor allem Intensitäts- und Qualitätsparameter trennt. Dann ist es aber noch besser, man führt die Reziprozitätssätze selbst ein, die ja doch quantitativ das ausdrücken, was das LE CHATELIER-

BRAUNsche Prinzip bestenfalls nur qualitativ beschreibt. Vielleicht aber liegt die Bedeutung dieses Prinzips als Führer für experimentelle Unterss. reziproker Effekte u. für die entsprechende Trainierung unserer Phantasie zum Teil wenigstens gerade in seiner dehnbaren Formulierung. Es nötigt uns zum konkreten und deshalb fruchtbaren Vergleich jedes neuen Falles mit einem passend gewählten alten; jeder neue (ρ, σ) -Fall muß sich immer wie der alte (ρ, σ) -Fall vom gleichen Typus verhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 227—44. 30/6. [1/5.] Petersburg.) LEIMBACH.

Ivar W. Cederberg, *Über eine allgemeine Beziehung zwischen Verdampfungswärme, Dampfdruck und Temperatur.* Durch eine einfache Verknüpfung der bekannten VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel (I.) mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (II.) und der von NERNST gefundenen (III.) entsteht eine neue Beziehung zwischen λ , p und T (IV.):

$$\begin{aligned} \text{I. } \log \frac{\pi_o}{p} &= a \left(\frac{\rho_o}{T} - 1 \right) & \text{II. } \lambda &= T \frac{d p}{d T} (V - v) \\ \text{III. } p (V - v) &= R T \left(1 - \frac{p}{\pi_o} \right) & \text{IV. } \lambda &= \frac{R \rho_o \log \frac{\pi_o}{p} \left(1 - \frac{p}{\pi_o} \right)}{M \left(\frac{\rho_o}{T} - 1 \right)} \end{aligned}$$

Diese Beziehung bewährt sich im allgemeinen für Temp. in der Nähe der gewöhnlichen Siedetemp., und zwar weitaus besser als die von BAKKER-NERNST und BATSCHINSKI abgeleiteten Gleichungen, die ebenfalls eine annähernde Berechnung von Verdampfungswärmen aus den kritischen Daten ermöglichen. Da diese Beziehung überdies keine empirisch zu ermittelnde Konstante enthält, liefert sie über die Abweichungen von der TROUTONSchen Regel völligen Aufschluß. Schließlich kann man aus ihr auch leicht die Konstante a der VAN DER WAALSschen Gleichung berechnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 498—509. 15/8. [17/5.] Stockholm.) LEIMBACH.

Max Planck, *Energie und Temperatur.* In einem bei der Ostertagung der Franz. Phys. Gesellschaft gehaltenen Vortrag gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. seiner Theorie der Quanten. Das Prinzip der gleichmäßigen Energieverteilung, nach welchem beim statistischen Gleichgewicht irgendeines von vielen Variablen abhängigen Systemes auf jede unabhängige Variable im Mittel der nämliche Betrag der Energie kommt, ergibt, wenn die Temp. die mittlere Energie einer einzelnen Variablen darstellt, als Gesamtenergie eines Körpers das Prod. aus der Temp. und der Anzahl der seinen Zustand bestimmenden unabhängigen Variablen. Wenn nun die Konsequenzen dieser Theorie für einatomige Gase und auch für feste Körper nach gewissen Richtungen der Erfahrung entsprechen, so ist die Molekularwärme zweiatomiger Gase doch wesentlich kleiner, als diese Theorie erwarten läßt, und zeigt die Anzahl der Linien des Spektrums, z. B. des Quecksilbers, daß auch das Molekül eines einatomigen Gases nicht als materieller Punkt anzusehen ist. Weiter widerspricht der Allgemeingültigkeit jenes Prinzips die beobachtete Energieverteilung im Spektrum u. insbesondere die von NERNST gefundene Tatsache, daß die spezifische Wärme fester Körper mit sinkender Temp. stark abnimmt. Auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird eine Beziehung zwischen Temp. u. Energie abgeleitet, die unter Anwendung der HAMILTONschen Bewegungsgleichungen für ein aus einatomigen Molekülen bestehendes vollkommenes Gas zu dem obigen Prinzip führt und auch für mehratomige Gase zu demselben Prinzip führen würde, wenn man die HAMILTONschen Gleichungen auch auf die feinen schnellen Vorgänge innerhalb des Moleküls anwenden dürfte. Vf.

hält dies aber nicht für berechtigt, die Widersprüche gegen die Folgerungen aus dem Prinzip der gleichmäßigen Energieverteilung führen zu dem Schlusse, daß die Anzahl der Freiheitsgrade weit kleiner ist, als nach der früheren Theorie angenommen wird. Um diese Herabsetzung der Anzahl der Freiheitsgrade im Inneren des Moleküls zu erklären, nimmt Vf. an, daß die schnellen Schwingungen, welche die Emission und Absorption strahlender Wärme bedingen, nicht jede beliebige Energie besitzen können, sondern daß ihre Energie notwendig ein ganzes Vielfaches eines durch die Schwingungszahl bestimmten endlichen Energiequantums ist. Die Rechnung ergibt dann nur für sehr kleine Energiequanten, d. h. für sehr langsame Schwingungen, und ferner für sehr hohe Temp. die gleichmäßige Energieverteilung als Grenzfälle. (Physikal. Ztschr. 12. 681—87. 15/8. [1/6.]) BYK.

John Johnston und L. H. Adams, *Der Einfluß des Druckes auf die Schmelzpunkte einiger Metalle.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 11—30. 24/8. [8/4.]. — C. 1911. II. 427.) BUSCH.

J. Böeseken, *Katalytische Erscheinungen.* Zusammenfassende Darstellung. (Chemisch Weekblad 8. 555—79. 22/7. [21/7.*] Vortrag in der allg. Versammlung der Niederl. Chem. Vereinigung zu Leiden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

C. Harries, *Über Bildung des Ozons.* Nach einer kurzen historischen Übersicht beschreibt der Vortragende die von ihm erprobte Darst. von möglichst konz. Ozon. Hervorzuheben ist die Beobachtung, daß bei längerem Gebrauch der gläsernen Apparatur die Ausbeute an Ozon steigt. Beobachtungen von LADENBURG JR. und eigene Erfahrungen beim Ozonisieren organischer Körper legen die Vermutung nahe, daß in konz. Ozon zwei verschiedene Polymere des Sauerstoffs vorhanden sind (O_3 und vielleicht O_4). Zur Prüfung wurde eine fraktionierte Dest. vorgenommen u. je zwei verschiedene Fraktionen in gläsernen Kolben von 600 cem aufgefangen und dann gewichtsanalytisch und titrimetrisch analysiert. Es war zu erwarten, daß die zweite Fraktion das höhere Polymere enthielt und daher titrimetrisch ein größeres Oxydationsvermögen zeigte, als der Gewichtsanalyse entsprach. Tatsächlich zeigte die eine Fraktion Übereinstimmung der beiden Analysenmethoden für die Formel O_3 , während bei der anderen einige Prozent zu hohe Jodausscheidungen beobachtet wurden. Dadurch wird die Existenz einer neuen polymeren Sauerstoffmodifikation äußerst wahrscheinlich gemacht. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 629—33. 1/8. [26/5.*] Vortrag. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft. Kiel.) SACKUR.

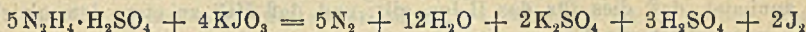
H. R. Krnyt, *Die Beziehung zwischen den drei Tripelpunkten des Schwefels.* Die Tripelpuntsbeziehung, die VAN'T HOFF aufgestellt hat:

$$\frac{Q_{\rightarrow}}{T_{\rightarrow}} - \frac{Q_{rh}}{T_{rh}} + \frac{Q_{mon}}{T_{mon}} = 0,$$

worin Q_{rh} die Schmelzwärme des rhombischen, Q_{mon} die des monoklinen Schwefels und Q_{\rightarrow} die Übergangswärme bei der Umwandlung des rhombischen in den monoklinen S darstellt, T_{rh} , T_{mon} u. T_{\rightarrow} aber die entsprechenden Gleichgewichtstemp., ist durch kein besonders glänzendes Beweismaterial gedeckt. Die beste Übereinstimmung wird noch für das wahrhaft unäre System mit den jüngst bestimmten Werten erhalten: Q_{\rightarrow} nach BRÖNSTEDT 3,28, Q_{rh} nach LEWIS und

RANDALL, aber auf die zugehörige Temp. umgerechnet, 15,4, Q_{mon} aus beiden kombiniert 12,1, T_{\rightarrow} nach dem Vf. 273 + 95,6, T_{rh} nach SMITH und HOLMES 273 + 110,5 und T_{mon} noch unkontrolliert wie früher 273 + 114,5. (Chemisch Weekblad 8. 643—48. 26/8. [7/7.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

C. F. Hale und H. W. Redfield, *Die Oxydation des Hydrazins. V. Reaktion zwischen Kaliumjodat und Hydrazinsulfat.* (Vgl. BROWNE und SHETTERLY, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 783; C. 1909. II. 1116.) RIMINI (Atti Accad. Lincei [5] 15. II. 320; C. 1906. II. 1662) hat gezeigt, daß die Rk. zwischen überschüssigem Kaliumjodat und Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 der Gleichung:



entspricht. RIMINI gibt aber weder analytische Daten an, noch beschreibt er die genaue Ausführung der Analyse. Vf. haben diese Methode zur Best. von Hydrazin einer eingehenden experimentellen Prüfung nach 3 Richtungen hin unterzogen. Zunächst wurden gleichzeitig oxydimetrische u. nitrometrische Bestst. vorgenommen, bei denen die Rk. in einem Strom von reinem CO_2 verlief. Bei einer zweiten entsprechenden Versuchsreihe verlief die Rk. im Dampfstrom. An dritter Stelle wurde allein die oxydimetrische Methode unter den im Laboratorium üblichen Arbeitsbedingungen geprüft. Die Unterss. ergaben: 1. Die Oxydation von Hydrazinsulfat durch Kaliumjodat verläuft quantitativ nach der von RIMINI aufgestellten Gleichung. — 2. Es ist ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf, ob das Hydrazin in der Kälte (in einer CO_2 -Atmosphäre) oder bei Siedetemp. (im Dampfstrom) dem Kaliumjodat zugefügt wird. — 3. Unter den im Laboratorium üblichen Bedingungen ist das oxydimetrische Verf. eine genaue Methode zur Best. des Hydrazins. — Ein Nachteil der Methode liegt in der langen Zeitdauer (30 Min.), die das Austreiben des in Freiheit gesetzten Jods erfordert.

Das oxydimetrische Verf. wird in der folgenden Weise ausgeführt:

Ca. 0,3 g des Hydrazinsalzes oder der das Hydrazin enthaltenden festen Substanz werden in einem weithalsigen 300 ccm Erlenmeyer in ca. 50 ccm W. gelöst und mit so viel genau abgemessener (ca. 7,1045 g KJO_3 im Liter enthaltender) KJO_3 -Lsg. versetzt, daß 5—10 ccm Jodatlsg. im Überschuß sind (bei Verwendung von Hydrazinsulfat sind dies 60—65 ccm). Dann wird das Volumen mit W. auf 200 ccm gebracht u. über freier Flamme 30 Min. lang gekocht, wobei das Volumen auf ca. 100 ccm vermindert wird. Nach dem Abkühlen auf 20° setzt man 1—2 g (jodatreies) KJ hinzu, um das überschüss. KJO_3 vollkommen zu zers. u. das freigemachte J zu lösen, versetzt mit ca. 20 ccm H_2SO_4 (1 : 4) und titriert sofort mit 0,1-n. Natriumthiosulfat, bis die Lsg. eine strohgelbe Färbung angenommen hat. Dann fügt man 1 ccm Stärkelsg. (vorher aus 1 g Stärke durch 10 Minuten langes Kochen mit 200 ccm W., Abkühlen, Absetzenlassen u. Dekantieren der klaren Fl. dargestellt) hinzu und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1353—62. Aug. Ithaca, N.-Y. CORNELL Univ.) ALEX.

William C. Bray und Franklin L. Hunt, *Die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Natriumchlorid, Salzsäure und ihren Mischungen.* Es wurden bei 25° die Leitfähigkeiten 0,001 bis 0,2-normaler Lsgg. von Natriumchlorid u. von Salzsäure und von Mischungen beider in wechselnden Konzentrationen ganz systematisch bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß selbst große Änderungen in den Ionisationsgraden praktisch keine Änderungen der spezifischen Leitfähigkeiten hervorrufen, die Annahme vorausgesetzt, daß die Leitfähigkeit eines jeden Ions von der Gesamtäquivalentenkonzentration abhängt. Diese Annahme ist identisch mit der Feststellung, daß die äquivalente Leitfähigkeit jedes Salzes in einer Mischung

gleich ist der äquivalenten Leitfähigkeit einer Lsg. des reinen Salzes bei derselben Ionenkonzentration. Die gewöhnlich gemachte Annahme, daß ionische Leitfähigkeiten konstant sind, ist in diesem allgemeineren Fall eingeschlossen. Die auf diese Weise berechneten Leitfähigkeiten sind immer größer als die experimentellen Werte. Der Unterschied beträgt etwa 1,6% der tatsächlichen spez. Leitfähigkeit, wenn die Konzentration jeder Substanz in der Mischung 0,1 n. ist, und ist kleiner bei kleinerer Konzentration. Es wird die Vermutung aufgestellt, daß die Leitfähigkeit eines Ions mehr abhängt von seiner wirklichen Konzentration als von der Gesamtionenkonzentration, u. es wird gezeigt, daß es möglich ist, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten zu erhalten, wenn man annimmt, daß dies für das H-Ion gilt, und daß HCl zu etwa dem gleichen Betrag ionisiert ist wie KCl.

Auch sind die spez. Leitfähigkeiten bei 25 u. 18° für 0,01-n. KCl, 0,05-n. HCl und eine Anzahl NaCl-Lsgg. bestimmt worden, wodurch die Resultate DÉGUIGNES für die beiden ersten Lsgg. bestätigt wurden, für die NaCl-Lsgg. aber um 0,15% zu niedrig erscheinen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 781—95. Juni. [März.] Boston. Res. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

Franklin L. Hunt, *Die Leitfähigkeit und Ionisation gewisser Salze bei 18 und 25°*. Es wird die Leitfähigkeit verd. Lsgg. verschiedener Konzentration von Kalium- und Natriumbromat, $K(Na)BrO_3$, Silber- und Thalliumsulfat, $Ag_2(Tl_2)SO_4$, Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2$, Bleichlorid, $PbCl_2$ und Schwefelsäure, H_2SO_4 , bei 18 und 25° bestimmt u. besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 795—803. Juni. [März.] Boston. Res. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

Robert Martin Caven und Henry Julius Salomon Sand, *Die Dissoziationsdrucke der Alkalidcarbonate*. Teil I. *Saures Natriumcarbonat*. Zur Best. des Dissoziationsdruckes des Natriumdicarbonats wurde ein Gemisch von $NaHCO_3$ und wasserfreiem Na_2CO_3 in einem Glasgefäß erhitzt, das mit einem mit Hg gefüllten U-Rohr verbunden war; auf der anderen Seite des U-Rohres wurde dann der dem Innendrucke das Gleichgewicht haltende Druck erzeugt und gemessen. Drückt man die erhaltenen Resultate durch die Formel $\lg p = a - b/T$ aus, so findet man $a = 11,8185$ und $b = 3340$. Um zu entscheiden, ob etwa Natriumcarbonatmonohydrat in diesem Gleichgewicht auftritt, wurde auch dessen Dampfspannung durch Erhitzen von $Na_2CO_3 + H_2O$ mit Na_2CO_3 gemessen, wobei sich ergab, daß bis 218° ein Vierphasengleichgewicht nicht möglich ist; für diesen Fall ist $a = 10,825$ und $b = 3000,0$. Nun kann man die Dissoziationswärmen q nach $q = \ln 10 \cdot R \cdot b$ berechnen und erhält für $Na_2CO_3 + H_2O$ 13800 cal. und für $2NaHCO_3$ 30700 cal. Diese Werte stimmen mit den aus den Resultaten DE FORCRANDS (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 719; C. 1910. I. 9) abgeleiteten hinreichend überein. Die für das Gleichgewicht Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 + H_2O$, $NaHCO_3$ und Dampf berechneten Drucke liegen in dem Temperaturbereich der Verss. stets höher als der Dampfdruck des $NaHCO_3$. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1359—69. Juli. Nottingham. Univ. College.)

FRANZ.

Henry Bassett jun. und Hugh Stott Taylor, *Die Reaktion zwischen Metalloxyden und Phosphoroxychlorid allein und in Gegenwart einiger organischer Verbindungen*. Aus einer bei 110° hergestellten Lsg. von 0,56 g gebranntem Kalk in 10 ccm Phosphoroxychlorid scheiden sich langsam rechtwinklige Prismen der Zus. $CaO \cdot 2POCl_3$ ab. Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit u. löst sich momentan in W. Bei gewöhnlicher Temp. reagieren CaO u. $POCl_3$ nur lang-

sam miteinander, wobei $\text{CaO} \cdot 3\text{POCl}_3$ zu entstehen scheint. Tritt beim Erhitzen von MgO mit POCl_3 auf 110° Auflösung ein, so bilden sich Krystalle der Zus. $\text{MgO} \cdot 3\text{POCl}_3$; es kann aber auch ohne wahrnehmbare Auflösung des MgO eine Umwandlung erfolgen, die dann zu $\text{MgO} \cdot 2\text{POCl}_3$ führt. Diese Verb. des CaO und MgO mit POCl_3 geben das POCl_3 schon beim Waschen mit P.Ae. ab und könnten daher als Molekularverb. angesehen werden; es bleibt aber die Möglichkeit bestehen, sie als Phosphate mit teilweise durch Cl ersetzten Hydroxylen aufzufassen, was vielleicht für die Erklärung der Konstitution des Apatits u. Wagnierits Bedeutung haben könnte.

MnO gibt neben erheblichen Mengen MnCl_2 , die Verb. $\text{MnO} \cdot 3\text{POCl}_3$; die Verb. $\text{MnO} \cdot 2\text{POCl}_3$ scheint ebenfalls zu existieren. — Zinkoxyd ist in großen Mengen in POCl_3 l.; ein Gemisch von 1ZnO und 3POCl_3 scheidet im Laufe von Monaten rhombische Tafeln ab, die aus einem Gemisch von ZnCl_2 und $\text{ZnO} \cdot 3\text{POCl}_3$ bestehen. Beim Erhitzen zerfällt eine Lsg. von ZnO in POCl_3 in zwei Schichten, von denen die zähere beim Abkühlen zu einem Glase erstarrt, das die Zus. $\text{ZnO} \cdot 2\text{POCl}_3$ hat. — Die Oxyde des Cd , Co , Cu , Hg , Fe , Al werden durch POCl_3 hauptsächlich in die wasserfreien Chloride verwandelt.

Fügt man Metalloxyde zu Lsgg. von Phosphoroxychlorid in Aceton, Essigester oder Benzoesäureester, so entstehen unter Mitwirkung kleiner Mengen Feuchtigkeit krystallisierte Verb. von Metalloxyden mit dem *Pyrophosphorsäurechlorid*, $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$, die ferner 2 Mol. der betreffenden organischen Fl. enthalten; es dürfte sich hierbei um Krystallflüssigkeiten handeln, da diese durch Erhitzen ausgetrieben oder durch bloßes Umkrystallisieren aus einem anderen Medium ersetzt werden können. — $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, farblose Krystalle, wl. in k. Aceton. — $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, rötliche Prismen, die MnCl_2 enthalten. — $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$, Prismen, wl. in Essigester. — $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$, Prismen. — $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$, rote Prismen. — $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Prismen, wl. in h. Benzoesäureäthylester. — $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Mit Oxalsäureäthylester oder Trichloressigsäureäthylester konnten keine einheitlichen Prodd. erhalten werden; doch scheint hierbei $\text{CaO} \cdot 3\text{POCl}_3$ zu entstehen. In Ggw. von Ä. geben CaO und POCl_3 fast nur $\text{CaO} \cdot 2\text{POCl}_3$ und daneben etwas $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; letzteres erhält man besser, wenn man das in Ggw. von Oxalester erhaltene Prod. aus CaO und POCl_3 längere Zeit mit Ä. behandelt; es bildet Rhomboeder. — Aus ZnO , CdO , CoO , CuO u. POCl_3 in Essigester konnten keine einheitlichen Prodd. erhalten werden, da hier wieder erhebliche Mengen der Chloride gebildet wurden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1402—14. Juli. Liverpool. Univ. WILLIAM GOSSAGE Lab.)

FRANZ.

W. A. Puckner und L. E. Warren, Über getrocknetes Magnesiumsulfat. Das getrocknete Magnesiumsulfat auf dem amerikanischen Markt ist sehr wenig gleichartig. Die Vf. empfehlen folgenden Standard: Magnesii Sulphas Exsiccatus; bei 100° getrocknet, entspricht es einem absol. Gehalt von 77,5—81,5% MgSO_4 . Man erhitzt unter Rühren 100 Tle. krystallisiertes $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in einer Porzellanschale zuerst auf 60 — 70° und dann allmählich höher, bis der Gewichtsverlust 37—40% beträgt. Es bildet dann ein feines, weißes, geruchloses Pulver von kühlendem, salzigem, bitterem Geschmack u. ist fast vollständig in W. l.; eine wss. Lsg. 1:40 soll gegen Lackmus neutral sein. 10 cem der wss. Lsg. (1:200) sollen in der in der U. S. P. S. Rev. festgesetzten Zeit keine Rk. auf Schwermetalle geben. 5 cem der wss. Lsg. (1:40) sollen keine Rk. auf Arsen nach der modifizierten GUTZEITschen Probe geben. Die vorgeschriebene Prüfung muß mindestens 77,5% reines, anhydrisches MgSO_4 ergeben. (Amer. Journ. Pharm. 83. 261—65. Juni. Lab. Americ. medie Assoc.)

BLOCH.

R. J. Meyer, *Die neueste Entwicklung unserer Kenntnisse von den seltenen Erden*. Der Vortragende gibt eine Zusammenfassung unserer heutigen Kenntnisse der chemischen und physikalischen Eigenschaften der seltenen Erden. Auch ihre technische Darst. und Verwertung, sowie ihre Anordnung im periodischen System werden erörtert. Zum Schluß wird der Hypothese Ausdruck gegeben, daß alle seltenen Erden in einem genetischen Zusammenhang stehen, dessen Erkenntnis möglicherweise mit Hilfe der radioaktiven Substanzen geklärt werden könnte. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 633—40. 1/8. [26/5.*] Vortrag. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft. Kiel-Berlin.) SACKUR.

Wilhelm Biltz, *Über die Sulfide der Erden*. Kurze Zusammenfassung der Versuche und Resultate des Vf. über Aluminiumsulfid (vgl. BILTZ und CASPARI, S. 430), über Cersulfide (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3341; C. 1908. II. 1713) und der Sulfide des Lanthans und Praseodyms (vgl. nachstehendes Referat). Bei Ce, La und Pr erwiesen sich außer den Sesquisulfiden die Disulfide MS_2 , Stoffe von ausgesprochenem Polysulfidcharakter, als herstellbar. — Eine Nebeneinanderstellung der Sulfide der seltenen Erden u. der Tonerde ergibt, daß mit wachsendem At.-Gew. des Metalls die Feuerbeständigkeit des Sulfids wächst. Der schwächeren Basizität der Tonerde entspricht, daß Aluminiumsulfid aus dem Sulfat mit Schwefelwasserstoff nicht herstellbar ist; eine gewisse Verwandtschaft des Elements mit dem im periodischen System benachbarten Silicium und Magnesium drückt sich in der Existenz des Monosulfids aus. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 668—69. 15/8. [25/5.*] Clausthal-Kiel.) BLOCH.

Wilhelm Biltz, *Über die Sulfide der seltenen Erden. II. Mitteilung: Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms*. (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3341; C. 1908. II. 1713; vgl. auch das vorstehende Referat.) Die Lsg. des reinen Lanthansulfats war gegen Methylorange neutral, gegen Lackmus schwach sauer. Es war dem Vf. im Gegensatz zu MUTHMANN u. STÜTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3413; C. 1900. I. 94) nicht möglich, Lanthansulfat oder abgeröstete Lanthansulfide lediglich durch Erhitzen in schwefelfreies Lanthanoxyd überzuführen. Wegen der Tendenz zur B. von schwer zersetzlichem basischen Sulfat ist bei der Analyse von *Lanthanverb.* die Fällung von Lanthansulfat mit NH_3 nicht empfehlenswert. Der Vf. fällt das Lanthan aus der mit einigen Tropfen verd. Na_2CO_3 -Lsg. ganz schwach alkal. gemachten Lsg. in der Siedehitze mit sd. Oxalsäurelsg., stumpft den möglichst kleinen Oxalsäureüberschuß mit NH_3 ab, filtriert den Nd. nach längerer Zeit kalt und wäscht kalt mit schwach ammoniakal. W. aus. Das Filtrat kann bei der Analyse von Lanthansulfat zur Ermittlung der Schwefelsäure dienen. — Die Best. des Praseodyms erfolgte durch Füllen mit Oxalsäure, Verglühen und Überführen des entstandenen Mischoxyds in Praseodymsulfatanhydrid durch Lösen des Verglührückstandes in HNO_3 , Eindampfen mit H_2SO_4 , Abrauchen u. Trocknen bei 500—600° unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat. — Die Sulfate wurden aus ihren wss. Lsgg. durch A. ausgefällt, Praseodymsulfat fällt hierbei als Oktohydrat in seidenglänzenden, hellmeergrünen, gut absaugbaren Blättchen aus. (Auch *Neodymsulfatlsgg.* lassen mit A. hellrosarote, seidenglänzende Blättchen des Oktohydrats ausfallen, die wie die Pr-Verb. bei 500—550° $3H_2O$ verlieren und in das noch nicht beschriebene *Pentahydrat* übergehen.)

Zur Darst. der Sulfide wurden die wasserfreien Sulfate in einem getrockneten H_2S -Strom in dem früher angewendeten App. erhitzt; die Analyse auf Schwefel erfolgte ebenfalls wie früher; zur Prüfung auf Polysulfid wurde mit verd. H_2SO_4 , nicht mit Essigsäure zers.

Lanthandisulfid, La_2S_3S ; braungelb; zers. sich mit starker HCl unter B. von

Wasserstoffpersulfid. (Schließt man von den Sulfiden auf die Oxyde, so erklärt sich die von JOB beobachtete katalytische Wrkg. von Lanthan bei der Oxydation des Hydrochinons.) Ein scharfer Übergang von LaS_2 zu La_2S_3 ist nicht meßbar, weil beide Stoffe im heterogenen Gleichgewicht mit H_2S einphasig reagieren. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit wird bei 650° groß. Berechnet man nach NERNST den Zersetzungspunkt aus der Differenz der Lösungswärmen, so findet man 670° . LaS_2 zers. sich also um rund 100° tiefer als CeS_2 . Molekulare Lösungswärme 31900 cal. — *Lanthansesquisulfid* wurde außer aus dem Disulfid auch direkt aus dem Sulfat erhalten, indem eine anfänglich eingehaltene Temp. von 600° allmählich auf 700° gesteigert wurde; es ist in der Kälte rein hellgelb, in der Hitze orangegelb gefärbt. Wenn 80 Min. im hohen Vakuum auf 1000 – 1250° erhitzt, zeigte es noch keine Spur von Schmelzen oder Verdampfen. Es spaltet sich hydrolytisch besonders leicht; man findet daher 1 – 2% kleinere als die berechneten Mengen Schwefel. Seine molekulare Lösungswärme ($\text{LaS}_{1,5}$) ist 35900 cal.

Beim Praseodym tritt die Tendenz zur B. von Oxysulfiden in noch höherem Maße zutage als beim Lanthan. Wurde reines Praseodymsulfat mit H_2S behandelt, so hinterbleibt *Praseodymoxydisulfid*, Pr_2SO_2 , ein hellgelbgraues Pulver. Die vollständige Schwefelung des Sulfats zu einem bräunlichen *Praseodymdisulfid*, PrS_2 (vgl. auch MUTHMANN u. STÜTZEL, a. a. O.), ist an die Anwesenheit von etwas Cer gebunden. Es erinnert dieses Verhalten an die Förderung, welche die Superoxydation des Praseodymoxyds durch Anwesenheit von Cer erfährt. Ohne Cer waltet die Oxydbildung vor, mit Cer tritt die Reduktion des Sulfats und gegebenenfalls sogar Schwefelanlagerung an. Der Vf. spricht die Erscheinung als gekoppelte Rk. an, wobei der Schwefelwasserstoff als Aktor, das Cersulfat als Induktor und das Praseodymsulfat als Acceptor zu bezeichnen ist. Die Erscheinung ist so charakteristisch, daß die Anwesenheit von Cer in einem Praseodympräparat durch B. des höher geschwefelten Prod., nicht des Oxysulfids, nachgewiesen werden konnte. — PrS_2 wird im H_2S -Strom zwischen 600 u. 700° zu Praseodymsesquisulfid abgebaut. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 427–38. 10/8. [14/6.] Chem. Lab. Bergakademie Clausthal i. H.)

BLOCH.

L. A. Pratt und C. James, Über neue Verbindungen von seltenen Erden.

Diese wurden dargestellt zum Zweck der besseren fraktionierten Krystallisation der Ytterorden. Die Rk. von Phenoxyessigsäure mit einer neutralen Thoriumsg. bietet eine Methode zur Trennung dieses Elements von anderen seltenen Erden. Es wurden folgende *Yttriumsalsze* dargestellt: Methylsulfonat, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; krystallinischer Niederschlag (aus A. + Ä.); sl. — Methylendisulfonat, $\text{Y}_2[\text{CH}_2(\text{SO}_2)_2]_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$?; sl. Nd. — Methintrisulfonat, $\text{YCH}(\text{SO}_2)_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; unl. in A. u. Eg.; wl. in HNO_3 . — Äthylsulfonat, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; krystallinischer Nd.; sl. — Camphersulfonat, $\text{Y}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_2)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; krystallinischer Nd.; sl. — Methoxysulfonat; Nd. — Salicylat, $\text{Y}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2]_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; aus dem Formiat u. Salicylsäure; es wurde eingedampft, bis die gesamte Ameisensäure sich verflüchtigt hatte; unl., krystallinischer Nd. In gleicher Weise wurde das Phthalat, $\text{Y}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dargestellt; unl. Niederschlag. — Glykolat, $\text{Y}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; unl. Nd. — Phenylacetat, $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; unl. Nd. — *Phenoxyacetat*, $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2)_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; aus dem Na-Salz und Yttriumchlorid; Krystalle (aus h. W.); weniger l. sind die *Phenoxyacetate* von Samarium, Neodym, Praseodym, Lanthan und Cer, $\text{Sm}(\text{Ac}) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{Ac}) \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{Ac}) \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{Ac}) \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Ce}(\text{Ac})$; $\text{Ac} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2)_3$. — Thoriumsalz; fällt quantitativ aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1330–32. August. [3/6.] Chem. Lab. New Hampshire Coll. Durham N. H.)

BLOCH.

C. James, *Thulium*. I. Nach einer zusammenfassenden Besprechung der das *Thulium* betreffenden Literatur berichtet Vf. über seine Verss. zur Darst. dieses sehr seltenen Elementes mit Hilfe der Bromatmethode, die, wie Vf. früher gezeigt hat (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 182; Chem. News 97. 61; C. 1908. I. 796), eine schnelle Anreicherung des Thuliums in den Bromatfraktionen zwischen Erbium und Ytterbium gestattet. Als beste Quellen für das Element wurden Ytterspat, Euxenit und ein Columbat von einer Insel nördlich von Norwegen gefunden. Die Einzelheiten der Aufarbeitung dieser Mineralien und der Extraktion des Thuliums aus den rohen Ytterbiumerbromaten müssen aus dem Original. ersehen werden. Das wichtigste Ergebnis der Unters. besteht darin, daß das Element, das die charakteristischen Absorptionsstreifen des Thuliums gibt, nicht in einfachere Substanzen zerlegt werden konnte. Nach ca. 15 000 Operationen erlitt das Absorptionsspektrum keine Veränderungen. Das reinste Prod. wurde für die Best. des Atomgewichts aufbewahrt. Aus den nicht ganz so reinen Fraktionen wurden die folgenden Verbb. dargestellt:

Thuliumoxyd, Tm_2O_3 , entsteht aus dem Oxalat durch Veraschen. Dichtes, weißes Pulver mit schwach grünlichem Ton. Löst sich beim Erwärmen langsam in konz. SS. Vorsichtig zum Glühen erhitzt, strahlt es carminrotes Licht aus. — *Thuliumbromat*, $Tm_2(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$, wurde durch Zers. von mit W. bedecktem, auf dem Wasserbad erwärmten Bariumbromat mittels einer Thuliumsulfatlg. erhalten. Schwach bläulichgrüne, hexagonale Prismen, die mit den Bromaten der anderen seltenen Erden isomorph sind. — *Thuliumchlorid*, $Tm_2Cl_6 \cdot 14H_2O$, aus dem Oxyd und konz. HCl, grünlich gefärbte Krystalle, sl. in W. und A. — *Thuliumsulfat*, $Tm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, wurde aus einer Lsg. des Oxyds in HCl durch Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 und Eingießen in 95%ig. A. erhalten. Die neutrale Sulfatlg. scheint stärker adstringierend u. weniger süß zu sein, als eine entsprechende Lsg. des Ytterbiums. — *Thuliumoxalat*, $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, weißer, grünlich getönter Nd., l. unter B. von Doppelsalzen in Kalium- und Ammoniumoxalatlgg. — *Thuliumacetylacetonat*, $Tm_2[CH(COCH_3)_2]_6 \cdot 2H_2O$, entsteht, wenn man eine Thuliumchloridlg. mit überschüssigem NH_3 füllt, den Nd. zuerst durch Dekantation, dann im Buchnertrichter auswäscht und dann in einem warmen Gemisch aus absol. A. und Acetylaceton löst. Das Absorptionsspektrum einer alkoh. Lsg. des Acetylacetonats ist etwas verschieden von den wss. Lsgg. des Nitrats oder Chlorids. — *Thuliumphenoxyacetat*, $Tm_2[OCOCH_2(OC_6H_5)]_6 \cdot 6H_2O$, durch Auflösen des Hydroxyds in einer verd. alkoh. Lsg. von Phenoxyessigsäure. Ist sehr voluminös, wl. in W., l. in A. — *Thuliumnitrat*, $Tm_2(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Kann leicht aus HNO_3 krystallisiert werden. Die meisten seltenen Erdnitrate enthalten 10 oder 12 H_2O . (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1332—44. Aug. Durham, New Hampshire Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

C. James und J. E. Robinson, *Europium*. URBAIN und LACOMBE (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 628; C. 1904. I. 1106) haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Wismutmagnesiumnitrats in ziemlich konz. HNO_3 zwischen der Löslichkeit der isomorphen Doppelsalze des Samariums und Europiums liegt, und haben durch Anwendung dieses Salzes aus 610 g Samarium-Gadoliniumoxyd einige Gramm der von DEMARÇAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1484; C. 1901. II. 265) entdeckten *Europiums* erhalten. Vf. haben auf die gleiche Weise sehr große Mengen von Material verarbeitet, und zwar: die Oxyde aus den unl. Natriumdoppelsulfaten von ca. 200 kg Yttriummineralien, alle Samarium- und Gadoliniumoxyde aus ca. 200 kg brasilianischem Monazit und ca. 110 kg Oxyde aus den leichter l. Kaliumdoppelsulfaten, die aus sehr großen Mengen Carolina-Monazit herstammten. Vff. erhielten bei dieser Verarbeitung, die in ihren Einzelheiten beschrieben wird, ca. 100 g *Europiumoxalat*, die das Material für weitere Unterss. dieses Elementes bilden sollen.

Bei den über 2 Jahre sich erstreckenden Verss. wurden ca. 30 kg der rohen Doppelnitrate von Samarium und Gadolinium extrahiert u. fraktioniert. Es wurden ca. 5 kg reines Samariumoxalat und ca. 4 kg fast reines Gadoliniumoxalat erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1363–65. Aug. Durham, N. H. New Hampshire Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

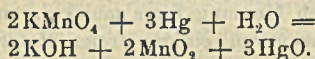
J. N. Brønsted, *Studien zur chemischen Affinität. IV. Die Bildung des Ammoniumbleichlorids.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 68. 693; C. 1910. I. 723.) Eine ausführliche Wiedergabe einer früheren Mitteilung (Overs. o. d. Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1910. Nr. 6. 451; C. 1911. I. 1109). — Für die Bildungswärme des Ammoniumbleichlorids, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2$, aus den Einzelsalzen ergeben sich 350 cal. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 129–44. 30/6. [3/3.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

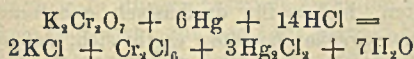
F. M. G. Johnson, *Die Dampfdrucke von Mercurichlorid, -bromid und -jodid.* Mit einem gegen früher (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 457; 65. 36; C. 1908. I. 1136; 1909. I. 259) etwas verbesserten Apparat wurden die Dampfdrucke von Mercurichlorid, Mercuribromid und Mercurijodid bestimmt und in nebenstehender Kurventafel (Fig. 26) eingetragen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 777–81. Juni. [10/3.] Montreal. MC GILL Univ.)

LEIMBACH.

David Borar, *Einige reduzierende Wirkungen des Quecksilbers.* Nach quantitativen Verss. verläuft die Reduktion einer wss. Permanganatlsg. durch metallisches Quecksilber nach der Gleichung:



Eine wss. Lsg. von Kaliumdichromat wird erst nach Zusatz von HCl reduziert, wobei die Rk.:



eintritt. Ferrisalze werden in Ggw. von HCl bei 60–70° durch Hg so glatt reduziert,

daß diese Reduktion für die maßanalytische Fe-Best. empfohlen werden kann; das entstehende Hg_2Cl_2 setzt sich schnell zu Boden und stört die Titration nicht merklich. Beim Schütteln einer wss. Lsg. von Kaliumpersulfat mit Hg entsteht zuerst ein schwarzer, dann ein weißer Nd., die schließlich in gelbes, basisches Mercurisulfat übergehen, wobei die Lsg. sauer wird; in der Wärme entsteht sofort der gelbe Nd. Eine salzsaure Lsg. von CuSO_4 wird durch Hg zu CuCl reduziert. Nitrobenzol wird durch Hg und HCl nur in geringem Maße zu Anilin reduziert. KNO_3 , KClO_3 und NaO_2 werden durch Hg nicht verändert. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1414–16. Juli. Cardiff. Univ. College.)

FRANZ.

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhuri, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Mercurinitrat.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 357; C. 1910. II. 789.)

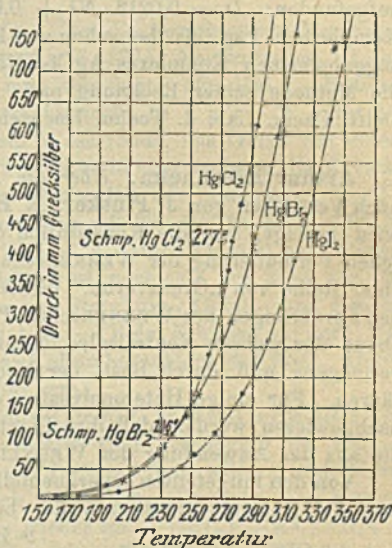


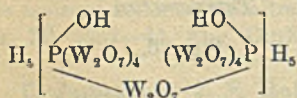
Fig. 26.

Die schwarze Substanz, die bei der Behandlung von Mercurinitrat mit starkem Ammoniak (D. 0,895) entsteht, ist ein Gemisch von metallischem Hg und einer weißen Substanz der empirischen Formel $N_2Hg_2H_4O_6$; beim Erhitzen im trockenen Reagensglase zers. sich letztere explosionsartig unter Entw. von roten nitrosen Dämpfen, NH_3 , B. eines gelben Rückstandes und von etwas Quecksilbersublimat; dies weiße Pulver scheint eine sehr stabile Verb. zu sein; bei mehrtägigem Kochen mit starker KOH tritt nur sehr geringe Zers. ein. — Die Formel $2(NH_2Hg \cdot NO_2)HgO$, die BARFOED (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 201; C. 89. I. 618) dem zweiten Bestandteil des schwarzen Nd. beigelegt hat, kann demnach nicht richtig sein. Überdies kann der schwarze Nd. nicht immer die Hälfte seines Hg in freiem Zustande enthalten, da diese zweite Komponente in starkem NH_3 reichlich l. ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 309—12. 7/7. [15/5.] Eastern Bengal u. Assam. Indien. Chem. Lab. Dacca Coll.) BUSCH.

Jan Straub, *Über die Konstitution des Chlorsilberammoniaks*. Vf. hat die Löslichkeit des Silberchlorids bei höheren NH_3 -Konzentrationen bestimmt u. zwischen der totalen Silberatomkonzentration D u. der NH_3 -Konzentration N die Beziehung aufgefunden: $D = 0,0218 N^2 + 0,0550 N$. Der Nachweis des Vork. anderer Komplexe in Lsg. als des schon von BODLÄNDER u. FITTIG auf Grund ihrer Verss. angenommenen Komplexes $AgCl \cdot 2NH_3$ gelang dem Vf. nicht; er teilt aber doch die Methode seiner Rechnung mit. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 331—38. 1/9. [8/5.] Delft. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Arthur Rosenheim, *Über die Konstitution der Heteropolysäuren*. (Teilweise nach Versuchen von J. Pinsker, R. Haerberle und R. Bilecki.) (Vgl. S. 192.) Es wird gezeigt, wie die Konstitution der Heteropolysäuren sich nach der MIOLATISCHEN Formulierung der WERNERSCHEN Koordinationstheorie einfügt. Die Basizität einer Reihe von „Grenzverb.“ dieser Art stimmt entgegen früheren Befunden mit den Forderungen der WERNERSCHEN Theorie überein. Dieses wurde bewiesen durch Darst. der wahren Neutralsalze dieser SS., durch Messung ihres molekularen Leitvermögens und durch Best. der Neutralisationskurven einiger freier Heteropolysäuren. Für einige Heteropolysalze, die nicht zu den Grenzverb. gehören, konnte nachgewiesen werden, daß ihre Eigenschaften auch den Folgerungen entsprechen, die aus der Anwendung der WERNERSCHEN Theorie zu ziehen sind.

Von den mitgeteilten experimentellen Daten ist folgendes neu: (Mit R. Haerberle.) Aus der Neutralisationskurve der bekannten, bisher für dreibasisch gehaltenen



9-Wolframsäurephosphorsäure ergibt sich, daß sie entsprechend nebenstehender Formel fünfbasisch ist; Krystalle mit 25 H_2O . — Guanidiniumsalz, $(CH_5N_3)_{10} \cdot H_{10} \left[P_2 \left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{W}_2\text{O}_7 \end{array} \right)_2 \right] \cdot 17 H_2O$, aus der Lsg.

von 1 Mol. S. in 5 Mol. NaOH mit überschüssigem Guanidiniumchlorid; durchsichtige, mkr. Tafeln (aus h. W.); aus den Bestst. des äquivalenten Leitvermögens folgt, daß das Neutralsalz einer fünfbasischen S. vorliegt. Die bisher beschriebenen dreibasischen Salze sind saure Salze, die man leicht erhält, wenn man in saurer Lsg. arbeitet. — Die „gelben“ u. „weißen“ Molybdänsäurephosphate unterscheiden sich dadurch, daß die ersteren Derivate der hypothetischen Verb. H_7PO_6 , letztere der S. H_3PO_4 sind. Die farblose 3-Molybdänsäurearsensäure, $H_3 \left[\text{As} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{MoO}_4 \end{array} \right)_3 \right] \cdot 7 H_2O$, entsteht durch Fällung einer Lsg. von 3—4 Mol. Molybdänsäure in 1 Mol. Arsensäure mit konz. HNO_3 ; große, weiße Prismen (aus W.), ll. in W. Sie ist nach der Neutralisationskurve dreibasisch u. mithin kein Derivat von H_7AsO_6 . Überein-

stimmend damit verhalten sich das dreibasische *Na-Salz*, $\text{Na}_3 \left[\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{(MoO}_4\text{)}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, und das *Guanidiniumsalz*, $(\text{CH}_5\text{N}_3)_3\text{H}_3 \left[\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{(MoO}_4\text{)}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, als schwach hydrolytisch gespaltene dreibasische Neutralsalze.

Mit **R. Bilecki**. Die Alkylderivate der Arsensäure bilden wahrscheinlich nur Heteropolysäuren, die als Derivate des Typus $(\text{XO}_4)^m$ zu betrachten sind. — Beim Absättigen einer sd., wss. Lsg. von *methylarsinsaurem Na* mit Molybdänsäure und Zusatz von Guanidiniumchlorid erhält man das wl. *Salz* $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2 \left[\text{As} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{(MoO}_4\text{)}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$; weiße Prismen. Aus *Natriumkakodylat* erhält man bei entsprechender Arbeitsweise das *Guanidiniumsalz*, $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H} \left[\text{As} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{(MoO}_4\text{)}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; große, weiße Tafeln. Während die Basizität des *6-Molybdänsäuremethylarsenits* mit obiger Formel im Einklang steht, ist dies für das Kakodylat nicht der Fall. Es ist noch zu entscheiden, ob hier saure Salze höher basischer SS. vorliegen oder beim Kakodylat etwa ein „anormales“ Ammoniumsalz. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 694—99. 15/8. [25/5.] Berlin N, Wissenschaftl.-Chem. Lab.) HÖHN.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze (VIII). Über die Pyridinopentachloriridite*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 126.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. der Alkalisalze verfährt man wie folgt. Man löst 1 g Kalium- oder Ammoniumaquopentachloriridit oder -hexachloriridit in 5 g sd. W., gibt 1 g Pyridin hinzu, erhitzt 1 Minute auf dem sd. Wasserbade, das Gefäß mit einem Uhrglas bedeckend, gießt die rotgewordene Fl. sofort in eine flache, weite Krystallisierschale und dampft sie rasch zur Trockne. Beim Na-Salz nimmt man nur 2 g W. und 0,4 g Pyridin. Die Rückstände nimmt man mit 25—30 Tln. sd. A. (70% ig. A. beim K-Salz, 85% ig. A. beim NH_4 -Salz, 90% ig. A. beim Na-Salz) auf, filtriert und läßt krystallisieren. Das K- und NH_4 -Salz wird nochmals aus 2—3 Tln. W. umkrystallisiert. — Von Alkaloidsalzen geben nur Strychnin-, Chinin- und Brucin-salze mit den Pyridinopentachloralkaliiriditen Ndd. — Beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 150—160° geht das K-Salz in das Kaliumhexachloriridat über. Durch sd. H_2SO_4 werden die Pyridinopentachloriridite zers.

$[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, große, granatrote Tafeln, l. in etwas mehr als 2 Tln. k. W., leichter l. in h. W. Kleinere Krystalle sind orangegelb bis rot. — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Na}_2 + \text{aq}$, rote Nadeln, die an der Luft rasch verwittern und fahlrot werden; in diesem Zustande enthalten sie noch 3 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft rasch 3 Mol. W. wieder an. — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5](\text{NH}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, orangefarbene Nadeln. — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Pt}_2$, feine, fleischfarbene Nadeln, l. in 3250 Tln. W. von 20°, wird durch HNO_3 violett gefärbt. — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Pb}$, orangefarbene Nadeln, l. in 6000 Tln. W. von 20°, wird durch H_2SO_4 schwer zers. — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Hg}_2$, gelber, amorpher, unl. Nd., bildet mit HCl und Chloriden sofort Hg_2Cl_2 . — $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Ag}_2$, gelblichweißer, amorpher Nd., der durch HCl etwas schwerer zers. wird als das Mercurosatz. In beiden Fällen verhält sich das Filtrat wie eine Lsg. von Pyridinopentachloriridosäure, jedoch verwandelt letztere S. sich beim Konzentrieren ihrer Lsg. stets in Pyridinopentachloriridiumsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 710—17. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

O. Hinsberg, *Über ionogene Atomgruppen und Atome*. Der Vf. bespricht und erweitert die von HENRICH, VORLÄNDER u. a. geschaffenen Begriffe und Vor-

stellungen über negative, ungesättigte, reaktionsfähige, reaktive oder reaktivierende Atomgruppen.

Ein Vergleich von Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzoylperensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot H_\alpha$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot H_\beta$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH_\gamma$, hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit des nicht im Kern befindlichen H-Atoms ergibt folgendes: Das in α -Stellung zum Carbonyl befindliche H-Atom des Aldehyds ist reaktionsfähig, aber nicht sauer; dasjenige der Benzoesäure — in β -Stellung befindliche — ist stark sauer, aber wenig reaktionsfähig; das in γ -Stellung zur $C=O$ -Gruppe befindliche H-Atom der Benzoylperensäure ist nur schwach sauer. Die Wrkg. der Carbonylgruppen auf H-Atome des Moleküls ist demnach eine zweifache: Einmal eine reaktivierende (Benzaldehyd); diese Art der Einw., eine intramolekuläre Fernwrkg. im engeren Sinne, existiert zwischen allen Atomen des Moleküls und ist nur insofern von der gegenseitigen Entfernung derselben abhängig, als sie mit deren Wachsen abnimmt. Zweitens ist die Wrkg. eine acidifizierende und als solche wesentlich auf in β -Stellung befindliche H-Atome beschränkt („spezifische“ Wrkg. der Carbonylgruppe). Ähnliches gilt zweifellos für die anderen entsprechenden Verbb. der aromatischen u. aliphatischen Reihe. — Auch bei den unorganischen Sauerstoffsäuren ist der Charakter als S. an das Vorhandensein eines in β -Stellung zum ungesättigten Radikal befindlichen H-Atoms geknüpft: Schwefelsäure, $HO \cdot SO_2 \cdot OH$, ist zweibasisch, Sulfopersäure, $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot OH$, ist einbasisch.

Allgemein spricht der Vf., indem er die von den ungesättigten Radikalen ausgehende Kraft in zwei Komponenten zerlegt den Satz aus: Die ungesättigten Radikale, welche C oder Metalloide und O (oder N) in doppelter (oder dreifacher) Bindung enthalten, also die Radikale SO_2 , PO_2 , CO , CN , NO usw., üben neben der allen Atomen eines Moleküls eigenen Fernwrkg., welche wesentlich reaktions-erleichternd oder -verzögernd ist, eine spezifische Wrkg. aus, welche sich wesentlich auf in β -Stellung befindliche H-Atome beschränkt; diese Wrkg. ist eine lediglich acidifizierende (ionenerzeugende).

Echte Metallkohlenstoffsalze von der Form $\cdot CO \cdot CH(Me) \cdot CO-$ oder $\cdot CO \cdot C(Me) \cdot (CO)_2 \cdot$ sind bisher nicht bekannt, wohl aber ihre tautomeren Formen $\cdot CO \cdot CH=C \cdot OMe$ und $\cdot CO \cdot C(CO) \cdot C \cdot OMe$. Die Wrkg. der Carbonylgruppe auf in β -Stellung zu ihr befindliche H-Atome, die Ermöglichung der Wanderungsfähigkeit und des Auftretens als Kation, bezeichnet der Vf. als *ionogene*, wobei ionogen nicht im Gegensatz zu acidifizierend steht, sondern der umfassendere Begriff ist. Diese ionogene Wrkg. ist es, welche die Reaktivität der β -H-Atome bedingt, wie eben die Rkk. der Enolformen bei Ggw. von Alkali, Na-Äthylat usw. zeigen. Die *Vinylengruppe* $-CH : CH \cdot$ (so genannt zum Unterschied von der Äthylengruppe $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$) wirkt in manchen Verbindungen nicht negativierend, sondern positivierend, und der Vf. kommt zum gleichen Schluß wie VORLÄNDER, daß eine umfassendere Begriffsbest. wie acidifizierend (negativierend) und positivierend für das Wesen der Außenwrkg. der ungesättigten Radikale gefunden werden muß. Er schlägt vor, die ungesättigten Radikale als *ionogene Gruppen zweiter Ordnung* zu bezeichnen, denn auch die basischen Verbb. haben unter Umständen die Fähigkeit zur Ionisierbarkeit; die Bezeichnung zweiter Ordnung soll besagen, daß im wesentlichen nur solche Atome ionisiert werden, welche sich in β -Stellung zu einem der beiden mehrfach gebundenen Atome befinden. Die ionogenen Gruppen oder Radikale zweiter Ordnung bilden mit den *ionogenen Atomen zweiter Ordnung*, d. h. denjenigen Atomen, welche andere im gleichen Molekül in β -Stellung zu ihnen befindliche Atome ionogen beeinflussen, zusammen den Begriff des *Ionogens zweiter Ordnung*. — Im Gegensatz hierzu bezeichnet der Vf. die stark negativen salzbildenden

Elemente, die Halogene, Schwefel u. a. als *Ionogene erster Ordnung*; bei ihnen wird nur das in direkter Bindung (in α -Stellung) befindliche Atom (H oder Metall) ionogen beeinflusst. Je nachdem das ionogene Radikal oder Atom eine S. oder Base erzeugt, erhält es den Namen *negativ oder positiv ionogenes Radikal oder Atom*. Carbonyl ist ein negatives Ionogen zweiter Ordnung, Chlor ein solches erster Ordnung; die Vinylengruppe ist, je nach den Umständen, ein negatives oder positives Ionogen.

Daß Chlor ein starkes Ionogen erster Ordnung ist, zeigt sich an der starken Acidität von $\overset{\alpha}{\text{HCl}}$ und der sehr geringen von $\overset{\beta}{\text{HOCl}}$. Wird aus dem Ionogen erster Ordnung (Cl) ein solches zweiter Ordnung (ClO_2), so wird das β -H-Atom wieder stark negativ. $\text{HOCl} \rightarrow \text{HOCl}_2$. — Aus dem Vergleich von Chloroform und Chloralhydrat mit Trichloressigsäure ergibt sich, daß Ionogene erster Ordnung auf ein H-Atom des Moleküls nur dann acidifizierend einwirken, wenn dieses gleichzeitig unter dem Einfluß eines Ionogens zweiter Ordnung (CO) steht. — Das Schwefelatom ist nach der neutralen Natur des Methylsulfids, der Methylenwasserstoffe im Trimethylensulfid, in den Mercaptalen usw. kein Ionogen zweiter Ordnung. Doch müßte dies der Fall sein, wenn die neueren Formeln der Formalddehydsulfoxylsäure (Rongalitsäure), $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$, und der hydroschwefligen Säure, $\text{HSO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$, richtig wären. Demgegenüber ist der Vf. der Ansicht, daß sie umgeändert werden müssen, und zwar die *hydroschweflige Säure* vielleicht in folgender Form: $\text{HO}\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{H}$, oder in Form der BUCHERERSchen Formel: $\text{HO}\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH}$, die *Rongalitsäure* in der Form von $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{H}$; in beiden Formeln ist die Sulfoxylgruppe durch die Gruppe $\text{O}=\text{S}\cdot\text{H}$ ersetzt.

Für ein Radikal oder Atom, welches auf eine im Molekül befindliche ionogene Valenz verstärkend oder abschwächend wirkt, ohne imstande zu sein, diese Valenz selbst zu erzeugen, führt der Vf. den Begriff eines *kommutierenden Radikals oder Atoms* ein. Ein Radikal (oder Atom) muß eine ionogene Valenz im Molekül vorfinden, um kommutierend wirken zu können.

Die beiden Carbonylgruppen im *Thiodiglykolsäureester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (über die acidifizierende und reaktivierende Wrk. des Schwefels darin vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 901; C. 1910. I. 1695), sind die ionogenen Radikale, das Schwefelatom wirkt als negativ kommutierendes Atom. Das S-Atom hat ursprünglich nur negativ ionogene Valenzen; verbindet man es aber mit drei (positiv kommutierenden) Methylgruppen, so findet man im Trimethylsulfoniumradikal eine dieser negativ ionogenen Valenzen in eine stark positiv ionogene Valenz umgewandelt. Die ionogene Valenz bezeichnet der Vf. nach BAEYER durch \sim , also: $\text{S}\sim\sim\sim \rightarrow \text{S}\sim\sim^+$. Da Kohlenstoff keine ionogenen Valenzen hat (wie S), so können die mit ihm in Verb. tretenden Methylgruppen nicht kommutierend wirken; daher ist Trimethylcarbinol nicht basisch. — Der Phosphor ist ein schwaches Ionogen erster Ordnung, dessen ionisierbare Valenzen erst deutlich unter dem Einfluß von kommutierenden Gruppen hervortreten, z. B. im Tetramethylphosphoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{P}\sim\sim\sim\text{Cl}$. Er ist aber höchstwahrscheinlich (wie Cl und S) im wesentlichen kein Ionogen zweiter Ordnung. Eine Verb. $\text{P}(\text{OH})_3$ müßte daher eine außerordentlich schwache S. sein; da die *phosphorige Säure* stark sauer ist, kann ihr diese Formel nicht zukommen, dagegen enthält sie nach der allgemein üblichen Formulierung die ionogene Gruppe zweiter Ordnung $\text{P}=\text{O}$, was den sauren Charakter der in β -Stellung zu ihr befindlichen H-Atome bedingt. Dasselbe läßt sich gegen die VORLÄNDERSche Formulierung der *unterphosphorigen Säure*, $\text{HP}(\text{OH})_2$, und zugunsten der üblichen sagen. — Die Acetylengruppe $-\text{C}::\text{C}-$ ist kein Ionogen erster Ordnung, wahrscheinlich aber wie die Vinylengruppe ein solches zweiter Ordnung. — Die an C oder J gebundene aliphatische oder in einem

aromatischen Kern befindliche Vinylengruppe $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ ist ein positives Ionogen zweiter Ordnung, wie der Vf. an den sog. Kohlenstoffbasen (Triphenylcarbinol und Dibenzalacetone), sowie an den gleichfalls basischen Jodoso- und Jodoniumverbb. dartut. Die an C gebundene Vinylengruppe hat vermutlich eine doppelte Funktion, insofern sie in β -Stellung zu ihr befindliche H-Atome zu Kationen, dagegen Säurereste zu Anionen macht.

Dibenzalthiodiglykolsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{:CHC}_6\text{H}_5$; aus Thiodiglykolsäureester, 2 Mol. Benzaldehyd und Na-Methylat; Nadelchen (aus verd. A.); F. 228—230° unter Gasentw.; l. in k. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Na-Salz; weißer Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 169—93. 24/7. Freiburg i/B.)

BLOCH.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluorbromderivate des Äthans*. V. Mitteilung. (Forts. von Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1901. 383; C. 1901. II: 804.) Unter Verwendung von *as-Tetrabromäthan*, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ (Kp.₁₈ 112,5°), als Ausgangsmaterial wurden verschiedene Fluorbromäthane und Fluorbromäthylen bereitet. Die Darst. des ersteren geschah durch Erhitzen von Tribromäthan, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, mit K-Acetat und K_2CO_3 in alkoh. Lsg. und Behandlung des resultierenden Dibromäthylens, $\text{CBr}_2\text{:CH}_2$, mit Br unter Kühlung.

Unterwirft man *as-Tetrabromäthan* (3 Mol.) der Einw. von SbF_3 (1 Mol.) u. Br, so entsteht als Hauptreaktionsprod. *Tribromfluoräthan*, $\text{CBr}_2\text{F}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₇₅₇ 162,7°, D.^{17.5} 2,6054, $n_D^{17.5} = 1,50215$. — Bei Einw. von 2 Mol. SbF_3 auf 3 Mol. *as-Tetrabromäthan* ist das Hauptprod. *Difluordibromäthan*, $\text{CBrF}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, farblose Fl., D.^{17.5} 2,2423, $n_D^{17.5} = 1,44815$; eine Verb., die durch Erhitzen mit AgF im Rohr auf 120° übergeführt wird in *Trifluorbromäthan*, $\text{CF}_2\cdot\text{CH}_2\text{F}$, Kp. 25°. — Beim Erhitzen mit alkoh. KOH im H-Strom liefert Tribromfluoräthan *Dibromfluoräthylen*, $\text{CBrF}:\text{CHBr}$, Fl., Kp. 88,8°, D.^{17.5} 2,289; diese Verb. wird durch O zu *Dibromacetylfluorid*, $\text{CHBr}_2\cdot\text{COF}$, oxydiert. — Durch Zinkstaub wird Tribromfluoräthan reduziert zu *as-Fluorbromäthylen*, $\text{CBrF}:\text{CH}_2$, Kp. 6,8°. — Kocht man eine alkoh. Lsg. von Dibromdifluoräthan mit K-Acetat und K_2CO_3 , so erhält man *Difluorbromäthylen*, $\text{CF}_2:\text{CHBr}$, farblose Fl., Kp. 6,2°, D.⁰ 1,82. Bei Einw. von NaOC_2H_5 auf Dibromdifluoräthan entsteht *Bromdifluoräthyläther*, $\text{CBrF}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Kp. 114 bis 115°; eine Verb., die durch rauchende HNO_3 unter Entw. von HF zu Bromessigsäure oxydiert wird. — Dibromfluoräthylen vereinigt sich mit Br im Sonnenlicht zu *Tetrabromfluoräthan*, $\text{CBr}_2\text{F}\cdot\text{CHBr}_2$, farblose Fl., Kp.₂₄ 106,4°, Kp. 211°, D.^{17.5} 2,9094.

Difluorbromäthylen, $\text{CF}_2:\text{CHBr}$, verbindet sich mit Br zu *Difluortribromäthan*, $\text{CBrF}_2\cdot\text{CHBr}_2$, farblose Fl., Kp.₇₅₄ 143,5°, D.^{17.5} 2,60769, $n_D^{17.5} = 1,50215$. Unter der Einw. von alkoh. KOH verwandelt sich dieser Körper in *Dibromdifluoräthyläther*, $\text{CHBr}_2\cdot\text{CF}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, angenehm riechende Fl., Kp.₂₅ 67,2°, D.^{17.5} 1,9158; eine Verb., die durch rauchende HNO_3 zu Dibromessigsäure oxydiert wird. Behandelt man Difluortribromäthan mit K-Acetat und K_2CO_3 , so entsteht als Hauptprod. gleichfalls Dibromdifluoräthyläther; daneben erhält man geringe Mengen *Dibromdifluoräthylen*, $\text{CBr}_2:\text{CF}_2$. Mit Br vereinigt sich dieser Körper zu *Difluortetrabromäthan*, $\text{CBr}_3\cdot\text{CBrF}_2$, campherartig riechende Substanz, F. 99°, Kp. 185°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 563—89. 15/8. [1/7.*] Gent. Univ.-Lab. f. allg. Chem.)

HENLE.

V. Paolini, *Über das Poulencsche Natriumglycerophosphat und über eine freie Glycerophosphorsäure*. Bei der Analyse erwies sich das POULENCsche Natriumglycerophosphat als *Dinatriumglycerophosphat*, $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)\text{PO}_4$. Das neue Verf. zu seiner Darst. (Chem.-Ztg., Repert. 31. 256) beruht eigentlich auf der alten Synthese nach PELOUZE (Journ. f. prakt. Ch. 36. 257), nur daß statt P_2O_5 , bezw. Meta-

phosphorsäure das Mononatriumphosphat benutzt wird. Aus dem POULENCschen Natriumglycerophosphat gewann Vf. das s. β -Brucinsalz, da das Präparat über das Ag-Salz in die entsprechende freie Säure u. in das Brucin- β -glycerophosphat (vgl. TUTIN u. HANN, Journ. Chem. Soc. London 89. 1749; C. 1907. I. 530) verwandelt wurde. Die von CARRÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 47; C. 1904. I. 431) beschriebene freie Glycerophosphorsäure dürfte kein chemisches Individuum sein, bezw. noch Verunreinigungen enthalten; ebenso verhält es sich offenbar mit dem von CARRÉ angegebenen Brucinsalz. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 20. I. 807—12. 3/6. Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

F. Malengreau und Georges Prigent, *Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure* bei 100° stellten Vf. Verss. an, um später eine unmittelbare Anwendung auf die Lecithine machen zu können. In Übereinstimmung mit den Befunden von CAVALIER u. POUGET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 365; C. 99. I. 1105) fanden sie, daß die Zers. der Glycerinphosphorsäure durch W. im Sinne einer monomolekularen Rk. erfolgt. Die im Verlaufe der Rk. in Freiheit gesetzten Prodd. u. besonders die Phosphorsäure modifizieren nicht die Geschwindigkeit der Zers. Die Zers. der Glycerinphosphorsäure durch W. stellt eine Autokatalyse vor, weil ihre beiden sauren Gruppen zerstörend auf ihre Esterverb. wirken. Diese Autokatalyse tritt als reaktionsbeschleunigende Ursache auf. Neutralisiert man durch eine Base die Glycerinphosphorsäure, so wird die Geschwindigkeit ihrer Zers. durch W. fast gleich Null. Da. auch SS. den Wert der Geschwindigkeitskonstanten verkleinern, indem sie als negative Katalysatoren wirken, muß ein Optimum der H-Ionenkonz. existieren, oberhalb und unterhalb dessen eine Verlangsamung der Zers. stattfindet. Dieses Konzentrationsoptimum findet sich bei den sauren Glycerinphosphaten. Das Freiwerden der zweiten sauren Gruppe im Molekül genügt bis zu einem gewissen Grade, um die Beständigkeit der Verb. zu verdoppeln.

Über den Einfluß von Salzen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit fanden Vf., daß die Wrkg. der Kationen nur sehr gering ist. Sie scheint nicht von der Valenz des Elementes abhängig zu sein. Nur das K-Ion scheint etwas stärker beschleunigend zu wirken als die anderen Metalle. Die Mehrzahl der Anionen übt auf die Zers. der Glycerinphosphorsäure einen sehr ausgesprochen beschleunigenden Einfluß aus. Die Salze mit den Anionen Cl, Br, J, NO₃ wirken nur wenig beschleunigend. Stärker wirken Sulfate, dann Oxalate und Citrate, am stärksten Acetate. Die Wrkg. der Salze ist abhängig von ihrem Einfluß auf die H-Ionenkonz. — Die Temp. steigert die Zersetzungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure ganz bedeutend. — Die Menge der zersetzten Glycerinphosphorsäure wurde durch Best. der in Freiheit gesetzten Phosphorsäure nach NEUBAUER (Ztschr. f. angew. Ch. 1896. 435; C. 96. II. 449) ermittelt. Durch Kontrollverss. überzeugten sich Vf. davon, daß die Ggw. von Glycerinphosphaten dabei nicht störend wirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 68—84. 14/7. [24/5.]; 74. 104. 31/8. Löwen [Louvain]. Biologisch-chem. Lab. d. Univ.) KEMPE.

Henry G. Denham, *Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kupferoxyd*. Vf. hat versucht, durch Einw. von trockenem Methyljodiddampf auf erhitztes CuO in einer CO₂-Atmosphäre das bisher noch nicht dargestellte feste Cuprijodid, CuJ₂, zu erhalten, entsprechend der Gleichung $\text{CuO} + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{CuJ}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$. — Die bei 310° erfolgende Rk. verläuft jedoch nicht in dieser Weise, sondern ist anscheinend viel verwickelter unter B. von Cuprojodid als primäres Prod. der Rk. Neben diesem entsteht ein starke Aldehydrk. gebendes Destillat und eine beträchtliche Gasmenge, die aus O, CO, Äthylen, Methan und seinen Homologen besteht.

Bei Anwendung von Äthyljodid stieg der Gehalt an Äthylen auf ca. 50%. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 303—4. 7/7. [11/5.] Neu Zeeland. Canterbury College. Christchurch.)

BUSCH.

A. Smits und H. L. de Leeuw, *Homogene Allotropie in einem pseudoternären System. Das unäre trimolekulare, pseudoternäre System Acet-, Par- und Metaldehyd.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. 19. 272; C. 1910. II. 1111.) Nachgewiesen ist die Umwandlung Acetaldehyd \rightleftharpoons Metaldehyd (vgl. auch KEKULÉ u. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 162. 125), Metaldehyd \rightleftharpoons Paraldehyd. Falls eine direkte Umwandlung Acetaldehyd \rightleftharpoons Paraldehyd nicht eintritt, bestände also wenigstens das Gleichgewicht: Acetaldehyd \rightleftharpoons Metaldehyd \rightleftharpoons Paraldehyd. Diese Voraussetzung genügt, um alle an Acet-, Par- und Metaldehyd beobachteten Erscheinungen vollkommen in Übereinstimmung zu finden, mit der Ansicht, daß die 3 Aldehyde tatsächlich ein unärtrimolekulares, pseudoternäres System bilden. Die theoretischen Unterss. an der Hand der Raumfiguren müssen im Original verfolgt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 269—83. 1/9. [17/1.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

H. L. de Leeuw, *Über das System Acetaldehyd-Äthylalkohol.* Zum ersten Male wurde ein System aus organischen Körpern phasentheoretisch in vielerlei Richtungen untersucht. Es wurde bestimmt die Kurve für D_{18}^4 und D_0^4 , die Siedepunktskurven bei Drucken von 70, 40, 10 cm Hg sowohl für die fl. als auch für die gasförmige Phase, die Kurve für die auftretenden Mischungs- und Reaktionswärmen. Die Viscositätskurven für 18 und 0°, die Kurve der Brechungsexponenten und die Schmelzkurve. Es zeigte sich, daß 2 Verb. existieren, nämlich 1 Mol. Aldehyd + 1 Mol. A. und 1 Mol. Aldehyd + 2 Mol. A. Am deutlichsten trat dies bei der Schmelzkurve hervor. Die Kurve der spezifischen Gewichte, welche später zur Best. der Zus. diente, zeigt bei 50 Mol.-%, also da, wo die äquimolekulare Verb. liegt, ein ausgeprägtes Maximum. Dasselbe zeigt sich auch in allen anderen Kurven. Das Auftreten der zweiten Verb. ist nur bei den Siedekurven, den calorischen Kurven, den Viscositätskurven und der Schmelzkurve zu erkennen.

Durch Temperaturniedrigung wird die Dissoziation zurückgedrängt, wie schon aus der bedeutenden Wärmeentw. beim Mischen hervorgeht. Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht sind die Siedepunktskurven, welche für niedrige Temp., verursacht durch niedrige Drucke in zwei neuen Typen erhalten wurden. Bei Ggw. von CuSO_4 wird aus Aldehyd und A. unter B. von Acetal W. abgespalten. Der Hergang ist leicht durch das intermediäre Auftreten von Aldehydalkoholaten zu erklären.

Zur Best. der Schmelzkurve, welche bei tiefen Temp. verläuft, wurde ein neues, sehr empfindliches Widerstandsthermometer für hohe und tiefe Temp. konstruiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 284—314. 1/9. [Juni. 12/3.] Amsterdam. Anorg. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

E. P. Wightman und Harry C. Jones, *Eine Untersuchung über die Leitfähigkeit und Dissoziation organischer Säuren in wässriger Lösung zwischen 0 und 35°.* In Fortsetzung einer Arbeit von WHITE u. JONES (Amer. Chem. Journ. 44. 159; C. 1910. II. 1450) wurde die molekulare Leitfähigkeit, ihre Temperaturkoeffizienten, die prozentuale Dissoziation und die Dissoziationskonstanten einer weiteren Reihe von SS. für Verdünnungen bis 2048 und Temp. 0°, 15°, 25°, 35° bestimmt. Untersucht wurden: Trichloressigsäure, Cyanessigsäure, Diphenylglykolsäure, α -Brompropionsäure, α, β -Dibrompropionsäure, β -Jodpropionsäure, Lävulin-säure $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, α -Brombuttersäure, Hydroxyisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, Isovaleriansäure, Caprylsäure, l-Weinsäure, Thiodiglykolsäure $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$,

Tricarballoylsäure, p-Nitrobenzoesäure, 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, o-Chlorbenzoesäure, 1,2,4-Dihydroxybenzoesäure, 1,2,5-Dihydroxybenzoesäure, p-Sulfamidobenzoensäure, Benzolsulfosäure, p-Toluolsulfosäure, m-Nitrobenzolsulfosäure, 4,5-Dichlorphthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Mekonsäure, Camphersäure, Harnsäure, Cyanursäure. Ungeeignet zur Unters. erwiesen sich wegen zu großer Zersetzlichkeit: Thioessigsäure, Tribromessigsäure, Phenylbromessigsäure, wegen Unlöslichkeit: Sebacinsäure, p-Brombenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Isophthalsäure, Brompalmitinsäure, Benzolsulfinsäure.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, in Leitfähigkeitseinheiten ausgedrückt, zeigen bei allen untersuchten SS. ein Ansteigen mit der Verdünnung u. ein Abnehmen mit der Temperatur. Je stärker die S. ist, um so weniger rasch treten beide Veränderungen ein. Doch liegt das lediglich daran, daß diese SS. stärker hydratisiert sind, wie daraus hervorgeht, daß schwache SS., wenn sie hydratisiert sind, wie racemische Säure und Citronensäure, dieselbe Erscheinung zeigen. Organische SS. mit den höchsten Leitfähigkeitskonstanten haben den höchsten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Die prozentualen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit organischer SS. sind ganz allgemein kleiner und von ein und derselben Größenordnung. Sie nehmen alle ab mit steigender Temp. und steigender Verdünnung. Die Leitfähigkeit der meisten organischen SS. ist eine parabolische Funktion der Temp. Das ergibt sich aus einem Vergleich der beobachteten Werte mit den aus Interpolationsformeln $\mu_t = \mu_o + at - bt^2$ berechneten und dem Verlauf der Kurven. Über die Veränderung der Dissoziation der organischen SS. mit der Veränderung der Temp. läßt sich kein allgemeines Gesetz aufstellen. In einigen Fällen treten zwischen 25 und 35° Maxima auf, in anderen Fällen sind Maxima angedeutet bei Temp., die wenig höher liegen als die Temp. der Messungen. Die Dissoziation einiger SS. nimmt von 0° an regelmäßig ab.

Die starken SS. gehorchen nicht dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz. Deshalb können ihre Dissoziationskonstanten nicht in der üblichen Weise erhalten werden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen organischer SS. sind eine Funktion der Zahl der im Anion vorhandenen Atome, und es ließen sich die μ_∞ -Werte für zweibasische SS. mittels dieses Prinzipes finden. Die meisten zweibasischen SS. dissoziieren wie einbasische. Isomere SS. verhalten sich hinsichtlich der Änderung in der Dissoziation nicht gleichartig: ihre Wanderungsgeschwindigkeiten sind identisch. Das Verhalten der organischen SS. hinsichtlich der Änderung ihrer Dissoziation mit der Temp. steht nicht im Einklang mit der Hypothese von THOMSON u. NERNST, welche die Dissoziationskraft mit den Dielektrizitätskonstanten verbindet. Vielmehr wird der Einfluß einer anderen noch unbekanntenen Kraft angenommen. (Amer. Chem. Journ. 46. 50—112. Juli. [Mai.] JOHNS HOPKINS UNIV.) LEIMBACH.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung einiger organischer Säuren auf Natriumformiat.* Beim Erhitzen von Natriumformiat mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Benzoesäure, o-, m-, p-Oxybenzoesäure, Gerbsäure, Gallussäure, p-Nitrobenzoesäure oder Zimtsäure entweicht Ameisensäure. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 440—42. 1/8. [10/6.*] 590—91. 15/8. [1/7.*] Montpellier.) HENLE.

William Jacob Jones und Arthur Lapworth, *Das Gleichgewicht im System: Äthylalkohol, Essigsäure, Essigsäureäthylester und Wasser und seine scheinbare Verschiebung durch Chlorwasserstoff.* Nachdem sich ergeben hatte, daß die Aktivität des Chlorwasserstoffs in A. durch wenig W. stark vermindert, durch Essigsäure oder Essigester aber kaum beeinflußt wird, so war zu erwarten, daß, wenn die

Wrkg. des W. auf Hydratbildung beruht, das sonst wenig empfindliche Gleichgewicht zwischen Äthylalkohol, Essigsäure, Essigsäureäthylester und Wasser durch Zusatz von HCl derart verschoben würde, daß bei Einsetzung der gesamten Menge des vorhandenen W. die Gleichgewichtskonstante über ihren normalen Wert 4 steigt. Tatsächlich konnte denn auch eine Erhöhung der Konstanten bis auf 8 erzielt werden; hält man aber die Konstante auf 4 fest, so ergibt sich umgekehrt die Existenz eines Hydrates von der mittleren Zus. $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hierbei entsteht keine nachweisbare Menge Äthylechlorid. KREMANNS (Monatshefte f. Chemie 31. 1051; C. 1911. I. 202) Annahme, daß Hydratwasser hydrolytisch ebenso aktiv ist wie freies, ist wenig wahrscheinlich; die derselben zugrunde liegenden Beobachtungen dürften wohl so zu erklären sein, daß die Hydrate bei den hohen Versuchstemp. weitgehend dissoziiert sind. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1427—32. Juli. Manchester. Univ. Chem. Labb.)

FRANZ.

William Robert Bousfield und Thomas Martin Lowry, *Reinigung und Eigenschaften der Essigsäure*. Eine Reihe von Verss. zur Gewinnung reiner Essigsäure, die in ihren Resultaten durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert wurden, ergab, daß man eine Essigsäure maximaler Leitfähigkeit erhält, wenn man durch Ausfrieren von W. möglichst befreite Essigsäure mit 2% ihres Gewichts KMnO_4 destilliert. Hierbei werden oxydable, die Leitfähigkeit erhöhende SS. von niedrigem Kp. beseitigt; die höheren Fettsäuren haben auf die Leitfähigkeit keinen Einfluß, wenn sie nicht in zu großer Menge vorliegen. So gereinigte Essigsäure wird durch oft wiederholtes Ausfrieren völlig von W. befreit; sie zeigt dann $F. 16,60 \pm 0,005^\circ$, $Kp_{-760} 117,88 \pm 0,05^\circ$, $Kp_{-768} 118,11 \pm 0,02^\circ$ (der Druck ist auf 0° und 45° geograph. Breite reduziert); Kp. ändert sich um $0,038^\circ$ pro 1 mm; $D_{16}^{18} 1,05148$; $D_{20}^{20} 1,04922$; maximale Leitfähigkeit bei $t^\circ = 0,0016415 + 0,0000293 (t - 18)$. F. und D. stimmen mit VISSERS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 12. 101) Resultaten überein. Vgl. auch ORTON, EDWARDS, KING, S. 528. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1432—41. Juli. Hendon. St. Swithins. Westminster, 130, Horseferry Road.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Kupferglykolsaure Salze*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 800; C. 1911. I. 1799.) Eine Lsg. von glykolsaurem Cu wird bei Zusatz von KOH alkal., wenn 1,64 K für jedes Cu angewendet sind, wobei 6,2% des Cu in Lsg. bleiben. Aus dieser Lsg. fällt A. ein blaues Salz der Zus. $\text{CH}_2\text{O}(\text{CuOH}) \cdot \text{CO}_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sich oberhalb 140° zers. Aus der Mutterlage scheiden sich violette Krystalle des Salzes $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OK})(\text{OH}) \cdot \text{Cu}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{OK}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus, das das erste bisher isolierte γ -Salz ist. Man erhält es noch besser, wenn man festes Kupferglykollat mit überschüssigem KOH und dann mit A. behandelt; es wird durch W. zers. und absorbiert an feuchter Luft CO_2 ; wird bei 135° unter Verlust von W. lavendelblau. Andere Alkalihydroxyde verhalten sich ähnlich. Das durch Alkali gefällte basische Kupferglykollat hat die Zus. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu} \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aus weniger verd. Lsgg. fällt Alkali die Salze $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu} \cdot 4\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; diese Salze werden oberhalb 145° wasserfrei. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1347—53. Juli. Harpenden.)

FRANZ.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Reaktion der Organomagnesiumverbindungen auf Acetylbrenzweinsäuremethylester*. Um neue disubstituierte Parakonsäuren des Typus $\text{RR}'\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, welche sich als Kondensationsprodd. von einem Mol. Keton mit einem Mol. Brenzweinsäure darstellen, zu erhalten, haben Vf. Organomagnesiumverb. auf Acetylbrenzweinsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$, einwirken lassen, wobei theoretisch Oxyssäuren der all-

gemeinen Formel $(\text{CH}_3)(\text{R})\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ entstehen mußten, denen disubstituierte Parakonsäuren von der Formel $(\text{CH}_3)(\text{R})\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ entsprechen. So entstand aus Acetylbrenzweinsäuremethylester und Isobutyrmagnesiumbromid, bezw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ die Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$, ölige, farb- und geruchlose Fl., Kp_{14} 157—158°, wl. in W., l. in Ä., bezw. die Verb. $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$, schwach gefärbtes, geruchloses, sich bei der Dest. im Vakuum bereits zers. Öl. Bei der Verseifung mittels verd. HCl oder alkoh. Kalilauge spalteten sich diese beiden Ester in Brenzweinsäure und Methylisobutyrylketon, bezw. Methylphenylketon. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 717—22. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Neue Methode zur Synthese der Methylketone*. (Vgl. vorst. Ref.) Wie der Acetylbrenzweinsäureester reagieren auch andere, durch zwei monovalente Radikale disubstituierte Acetessigester mit den Organomagnesiumverb. unter B. von Oxyssäureestern, welche bei der Verseifung in ein Methylketon und die korrespondierende S. gespalten werden. So kondensiert sich der Dimethylacetessigsäuremethylester mit Benzylmagnesiumchlorid zu einem nicht weiter gereinigten Prod., welches bei der Verseifung Methylbenzylketon, Kp_{13} 104—106°, Kp_{760} 210—215°, Semicarbazon, F. 197—198°, und Isobuttersäure liefert. Die Rk. ist zur Synthese von Methylketonen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, allgemein anwendbar; R ist das Radikal der betreffenden Organomagnesiumverb. — Geht man dagegen von Acetessigesterderivaten des Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{R}) \cdot \text{COOR}$ aus, so gelangt man zu Methylketonen der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHRR}$, indem lediglich die Carboxäthylgruppe abgespalten wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 722—26. 20/7. Lyon. Lab. f. allg. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Oskar Widman und E. Wahlberg, *Über das Cyanpinakolin und einige daraus erhaltene Verbindungen*. ω -Brompinakolin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, B. aus 1,2 Mol. Pinakolin in 20 Tln. Chlf. mit einer Lsg. von 1 Mol. Br in 3—4 Tln. Chlf. und einigen Tropfen Zinnchlorid bei -15° ; farblose Fl., Kp_{15} 77—78°, Kp_{184} 184—188° unter einiger Zers.; D.¹⁷ 1,330. — Bei der Bromierung entsteht als Nebenprod., hauptsächlich in Eg. oder bei einem kleinen Überschuß von Br, das ω -Dibrompinakolin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OBr}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$; aus Ä., F. 75°. Gibt mit Natriumcarbonat Trimethyläthylidenmilchsäure. — tert.-Valerylacetonitril (ω -Cyanpinakolin), $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CN}$, B. aus dem Monobromid in 2 Tln. A. mit etwas mehr als 2 Mol. KCN in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge W. unter Kühlung mit W. und Zers. des Kaliumsalzes $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OK}) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ (farblose Krystallschuppen, aus Essigester) mit HCl; farblose, mehrflächige Krystalle, Prismen, aus Ä. oder Gasolin, F. 68—68,5°; ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es ist in verd. Bzl. Lsgg. (unterhalb 1%) monomolekular, besitzt aber eine ausgeprägte Neigung, sich zu assoziieren. Diese Assoziation verläuft, wie aus einem im Original abgebildeten Diagramm hervorgeht, linear und würde bei ca. 15% das doppelte Mol.-Gew. erreichen.

Hydrochlorid des tert.-Valerylacetiminoäthers, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{NH} \cdot \text{HCl}$, B. aus 1 Mol. Cyanpinakolin in 1,5 Mol. absol. A. und 5 Tln. absol. Ä. mit trockenem HCl bis nahe zur Sättigung unter Eiskühlung; 4- oder 6-seitige Prismen, schm. bei langsamer Erhitzung bei 131° , bei schneller bei 126 bis 127° unter starker Gasentw.; sl. in k. W.; die wss. Lsg. trübt sich aber nach einigen Minuten unter B. von tert.-Valerylessigsäureäthylester. Eine alkoh. Lsg. wird von FeCl_3 gelbgrün gefärbt. — $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: gelbe Nadeln, F. 135° . — tert.-Valerylacetamid, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, B. aus dem Imino-

ätherhydrochlorid bei 120—130°; Tafeln, aus Bzl., F. 95°; ll. in W., w. Bzl., wl. in Ä.; gibt eine starke, violette FeCl₃-Rk. Es entsteht auch direkt aus dem Cyanpinakolin in 9 Tln. konz. H₂SO₄.

Zur Darst. von Phthalimidderivaten empfehlen Vf. anstatt des Erhitzens von Chlorid und Phthalimidsalz in trockenem Zustande die Ausführung der Rk. in alkoh. Lsg. unter Zusatz von ca. 10% W. Außer in nachstehendem Fall ergab dies Verf. auch bei dem *Phenacylbromid* gute Erfolge. — *Phthaliminopinakolin*, C₁₄H₁₅O₃N = (CH₂)₃C·CO·CH₂·N(CO)₂·C₆H₄, B. aus Brompinakolin mit Phthalimidkalium in wss. A. bei gelindem Erwärmen; vierseitige Prismen mit hemiedrischen Flächen, aus Methylalkohol, F. 102°; sl. in Bzl. und w. A. — Gibt in gelinde erwärmt, etwas verd. KOH beim Ansäuern mit HCl *Pinakolyphthalaminsäure*, C₁₄H₁₅O₄N = (CH₂)₃C·CO·CH₂·NH·CO·C₆H₄·COOH; vier- oder sechseckige Tafeln oder Prismen, aus Ä., F. 132°; ll. in k. Methylalkohol, Aceton, Eg., sd. Bzl., sd. W., zll. in A., swl. in PAe. — Sie gibt beim Eindampfen mit HCl das *Pinakolyamin*, (CH₂)₃C·CO·CH₂·NH₂, als zerfließliches Hydrochlorid, das beim Erwärmen in wss.

(CH₂)₃C·C : CH·N Lösung mit äquivalenten Mengen Kaliumcyanat das *tert.-Butyloxyimidazol*, C₇H₁₂ON₂ (s. nebenstehend) gibt; Nadeln, NH—C·OH F. unter starkem Sublimieren 277—278°; träge l. in KOH, fällt beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2065 bis 2071. 22/7. [30/6.]; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 14. Seite 1—10. 16/6. [14/4.] Upsala. Univ.-Lab.) BUSCH.

Erik Wahlberg, *Über tert.-Valerylessigsäureester*. Man erhält den *tert.-Valerylessigsäureäthylester*, C₉H₁₆O₃, durch Erwärmen einer wss. Lsg. des salzsauren *tert.-Valerylacetiminoäthyläthers* (vgl. vorstehende Mitteilung) auf 50—60°; farblose Fl.; riecht eigentümlich; Kp.₁₅ 96—97°; D.₄¹⁸ 0,967; wird von FeCl₃ intensiv violett gefärbt, löst sich in Alkalien schnell auf. — *tert.-Valerylessigsäure*, C₇H₁₂O₃ = (CH₂)₃C·CO·CH₂·COOH, B. aus dem Ester in 1,5 Mol. 30%ig. KOH; Krystalle aus Lg., F. 47—49°; die Schmelze zerfällt gegen 100° in Pinakolin und CO₂; wird bei längerem Aufbewahren fl.; sehr langsam, doch ll. in W., Bzl., wird durch Ätherdämpfe verflüssigt; die Lsgg. werden durch FeCl₃ violett gefärbt; verhält sich bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator wie eine einwertige S. — *tert.-Valerylmethyllessigsäureäthylester*, C₁₀H₁₈O₃, B. aus *tert.-Valerylessigsäureester* in einer gekühlten Lsg. von der berechneten Menge Na in 10 Tln. A., mit 1 Mol. CH₃J bei Siedetemp.; Kp.₁₅ 93—94°; D.₄¹⁸ 0,955. — Gibt in 1,5 Mol. 30%ig. KOH mit H₂SO₄ *tert.-Valerylmethyllessigsäure*, C₈H₁₄O₃; Schuppen, F. 100—101° unter Zers. in CO₂ und *tert.-Butyläthylketon*; sie ist ll. in A., Ä., w. Bzl., wl. in k. Bzl., unl. in Lg.; die alkoh. Lsg. wird von FeCl₃ nicht gefärbt.

1-Phenyl-3-tertiärbutyl-5-pyrazolon, C₁₃H₁₆ON₂, B. aus molaren Mengen von *tert.-Valerylessigester* und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade; farblose Blätter, aus Bzl., kleine Krystallklumpen, aus Methylalkohol, F. 110,5—111,5°; ll. in Alkalien und allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; die Alkalilsg. gibt mit Cu-Salz einen käsigen Nd. — Gibt bei gelinder Oxydation durch Erwärmen einer alkoh. Lösung auf dem Wasserbade mit FeCl₃ *Bis-[phenyltertiärbutylpyrazolon]* C₂₆H₃₀O₂N₄; weißer Nd., F. über 290°; l. in Alkalien; die alkal. Lsg. gibt mit NaNO₂ und verd. H₂SO₄ einen blaugrünen Nd., wohl die dem Pyrazolblau (vgl. KNORR, LIEBIGS Ann. 238. 171) entsprechende Verb.; in Ä., worin sie sl. ist, tritt schnelle Zers. ein. — *1-Phenyl-3-tertiärbutyl-4-methyl-5-pyrazolon*, C₁₄H₁₈ON₂, B. aus *tert.-Valerylmethyllessigsäureester* mit 1 Mol. Phenylhydrazin, zuerst auf dem Wasserbade, dann bei ca. 140°; aus verd. Methylalkohol, F. 114,5—115,5°. — *Pentamethylacetessigester*, C₁₁H₂₀O₃, B. aus *tert.-Valerylmethyllessigsäureester* mit Methyljodid und Natriumalkoholat bei Siedetemp.; Kp.₁₅ 98,5—99°. — Beim Kochen des

Esters mit verd. H_2SO_4 entsteht *Pentamethylaceton*, das aber nicht völlig rein erhalten werden konnte. — Bei dem Vers., aus Pentamethylacetessigester mit Phenylhydrazin wie oben *Phenyltertiärbutyldimethylpyrazolon* darzustellen, resultierte eine Substanz, die ll. in allen organischen Lösungsmitteln war und nicht analysenrein erhalten werden konnte; F. 107—108°, unl. in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2071—76. 22/7. [30/6.] Upsala. Univ.-Lab.)
BUSCH.

Adolf Jolles, *Über eine neue Bildungsweise der Glucuronsäure*. (Monatshefte f. Chemie 32. 623—29. 31/8. [18/5.*]. — C. 1911. II. 669.)
BUSCH.

F. Schwerts, *Über die Dichte des flüssigen Zuckers und seiner wässerigen Lösungen*. Pulverisierter Zucker wurde unter Paraffin geschm., und es wurde die D. desselben in überschmolzenem Zustande bei Temp. zwischen -15° und 115° bestimmt; auch wurde die D. wässriger Zuckerlsgg. wechselnder Konzentration bei verschiedenen Temp. bestimmt. Bezüglich der tabellarisch zusammengestellten Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 503—17. 1/8. [10/6.*] London. DAVY-FARADAY-Lab.)
HENLE.

W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud, *Einwirkung von Oxalsäure, Malonsäure, Milchsäure und Weinsäure auf Stärke und Dextrin*. Ebenso wie HCl und HBr (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 213; C. 1911. I. 1816) wirken auch Oxalsäure und Malonsäure auf Dextrin stärker ein als auf Stärke; durch Milchsäure oder Weinsäure werden dagegen Stärke und Dextrin annähernd gleich schnell verzuckert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 438—39. 1/8. [10/6.*] 592—93. 15/8. [1/7.*] Montpellier.)
HENLE.

R. Oertel, *Elektrolytische Zersetzung der Cellulose*. Bei Einw. des elektrischen Stromes auf *Cellulose* im neutralen Kaliumchloridbad gehen bei bestimmter Stromstärke und Einwirkungsdauer ca. $\frac{2}{3}$ in Lsg., während das ungelöste Drittel noch faserige Struktur besitzt, doch wesentlich an Festigkeit verloren hat und in k. 10%ig. NaOH l. ist. Man kann die Elektrolyse auch so leiten, daß der Rückstand der Cellulose mit W. eine milchige, kolloidale Lsg. bildet, die sich durch ein nicht zu feinporiges Filter filtrieren läßt. Die Lsg. verändert sich in der Wärme nicht und setzt nach monatelangem Stehen nichts ab; durch SS. oder A. wird eine dicke Gallerte abgeschieden, die beim Erwärmen als flockiger, in 10%ig. NaOH oder konz. NH_3 l. Nd. zu Boden fällt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine neue *Oxycellulose*. (Chem.-Ztg. 35. 713. 1/7. Hannover. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)
HÖHN.

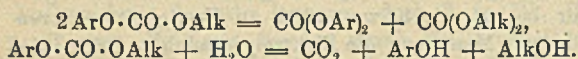
Charles Frederick Cross und Edward John Bevan, *Die Reaktion zwischen Ameisensäure und Cellulose*. Die allgemeine Annahme, daß bei Einw. von *Ameisensäure* auf *Cellulose* eine einfache Veresterung erfolgt, wird durch die Erfahrung nicht bestätigt. Denn ein von E. BRONNERT dargestelltes, in Pyridin u. Nitrobrzl. l. Prod. aus Ameisensäure u. Cellulose hat die Zus. $C_7H_{10}O_8$ eines Cellulosemonoformats, gibt aber bei der Verseifung 2 Äquivalente S. ab; die abgespaltene S. enthält auch Essigsäure. Dieses Monoformat liefert ferner bei Einw. von Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ in Eg. ein Diacetomonoformat, $C_{11}H_{14}O_8$, das unter Verdrängung einer Formylgruppe gebildet wird. Schließlich deutet die Zus. der bei der Hydrolyse zurückgewonnenen Cellulose auf die B. von Methylgruppen, während ihr Acetylderivat eine ungewöhnlich hohe SZ. aufweist, so daß die Rk. recht komplex verlaufen dürfte. — Ein zweites von BRONNERT dargestelltes Präparat wurde durch Eindunsten dünner Schichten der Lsg. des ersten in Ameisensäure

erhalten; es bildet sehr dünne Films, D. 1,520, mit 13,0–16,0% W., hat die Zus. einer Cellulose, gibt aber bei langem Kochen mit wss.-alkoh. NaOH schließlich erhebliche Mengen S. ab, doch kann der Prozeß seinem ganzen Verlaufe nach nicht als Verseifung angesehen werden, so daß auch hier anormale Verhältnisse zu erkennen sind. Ganz allgemein kann man aber feststellen, daß sehr verschiedene Cellulosearten bei Einw. von Ameisensäure weniger an Gewicht zunehmen, als nach der Menge der bei der Verseifung entstehenden S. zu erwarten wäre. Stärke verhält sich ähnlich wie Cellulose.

Die Prüfung einiger aromatischer Oxyverb. auf ihr Verhalten gegen Ameisensäure ergab, daß *Resorcin* mit Ameisensäure in Ggw. von HCl ein *Dioxybenzhydrol*, $C_{13}H_{12}O_6 = HO \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$, Krystalle aus W., liefert; *Pentaacetyl-derivat*, $C_{23}H_{22}O_{10}$, Krystalle aus A. — *Hydrochinon* reagiert nicht, so daß eine freie p-Stellung Voraussetzung der Kondensation sein dürfte. Dementsprechend ist α -, aber nicht β -Naphthol in Rk. zu bringen. — *Phloroglucin* gibt Phloroglucid. Aus einem molekularen Gemisch von Resorcin u. Phloroglucin wurde *Verbindung* $C_{13}H_{10}O_6$ erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1450–56. Juli. London. 4, New Court.)

FRANZ.

Alfred Einhorn und Leo Rothlauf, *Über das Verhalten gemischter Kohlensäureester beim Erhitzen*. Wie EINHORN vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2237; C. 1909. II. 516) mitgeteilt hat, spalten die gemischten Kohlensäureester, welche sich von Phenolen u. aliphatischen Alkoholen ableiten, beim Erhitzen CO_2 ab u. gehen in alkylierte Phenole über. Dabei ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Grade von der Natur des Alkyls abhängig, sie ist gering bei gewöhnlichen und relativ groß bei durch basische Gruppen substituierten Alkylen. Diese Rk. haben die Vf. jetzt an neutralen und basischen Estern eingehend geprüft. Es ergab sich, daß bei neutralen Phenolkohlensäurealkylestern neben der Hauptrk.: $ArO \cdot CO \cdot OAlk = CO_2 + ArOAlk$ noch zwei Nebenrk. stattfinden:



Die basischen Ester spalten die Kohlensäure viel leichter ab, und zwar nur im Sinne der Hauptrk. Die Vf. haben dann auch die gemischten Kohlensäureester aus Diäthylaminoäthylalkohol einerseits mit aliphatischen und hydroaromatischen Alkoholen andererseits untersucht. Auch diese Ester verlieren CO_2 , aber nur im Sinne der beiden Nebenrk.

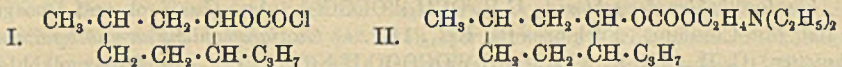
Experimenteller Teil. *Guajacol*kohlensäuremethylester, $C_6H_4(OCH_3)(O \cdot COO \cdot CH_3)^2$. Aus Guajacol, Chlorkohlensäuremethylester u. Pyridin. Öl, Kp.₁₆ 132–134°. Liefert bei längerem Erhitzen zum Sieden *Dimethylbrenzcatechin* u. daneben etwas Guajacol, Kohlensäuredimethylester und Guajacolcarbonat. — *Guajacol*kohlensäureäthylester, $C_6H_4(OCH_3)(O \cdot COOC_2H_5)^2$. Aus Guajacol, Chlorkohlensäureäthylester und Pyridin, Kp. 265°. Liefert bei langem Erhitzen *Äthylguajacol*, $C_8H_{13}O_2$, Kp. 207–209°. — *Resorcin*kohlensäurediäthylester, $C_6H_4(OCOOC_2H_5)_2$ ^{1,2}. Aus Resorcin, Chlorkohlensäureester u. Pyridin. Farbloses Öl, Kp. 270–288°, Kp.₁₉ 174 bis 176°. Zers. sich schon bei der Dest. im Vakuum stark. Liefert bei langem Erhitzen *Resorcinmonoäthyläther* (Öl, Kp. 246°) und *Resorcin*diäthyläther (Öl, Kp. 235 bis 236°). — *Resorcin*monokohlensäureäthylester, $C_6H_4(OH)(OCOOC_2H_5)^2$. Aus Resorcin, Chlorkohlensäureester und Pyridin. Tafeln aus Gasolin, F. 52–53°, Kp. 274°, Kp.₁₁ 170–173°. Schon bei der Dest. im Vakuum etwas zers. Liefert bei langem Erhitzen *Resorcin*monoäthyläther. — β -Naphtholkohlensäuremethylester, $C_{10}H_7(OCOOC_2H_5)^2$. Aus β -Naphthol, Chlorkohlensäuremethylester und Pyridin. Prismatische

Nadeln aus Gasolin + Ä., F. 42—43°, sll. in Bzl., Kp. 297—303° unter geringer Zers. Liefert bei langem Erhitzen β -Naphtholmethyläther, F. 75°.

Guajacolkohensäurechlorid, $C_9H_4(OCH_3)(OCOCl)^2$. Aus Guajacol und Phosgen in Bzl. mit Chinolin. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 110°. — *Guajacolkohensäurediäthylaminoäthylester*, $C_{14}H_{21}O_4N = C_9H_4(OCH_3)[OCOOC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Aus Guajacolkohensäurechlorid und Diäthylaminoäthanol in Bzl. Farbloses Öl, nicht unzersetzt destillierbar. — Hydrobromid, $C_{14}H_{21}O_4N, HBr$. Rhomboeder aus Aceton, F. 95—100°, ll. in W. Der Ester liefert beim Destillieren im Vakuum glatt *Diäthylaminoäthylguajacol*, $C_{13}H_{21}O_2N = C_9H_4(OCH_3)[OC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Farbloses, basisches Öl, Kp.₁₀ 148—150°. — $C_{13}H_{21}O_2N, HBr$, Krystalle aus Aceton, F. 127—128°. — *Thymolkohensäurechlorid*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OCOCl)^2$. Aus Thymol und Phosgen in Bzl. mit Chinolin. Gelbliches Öl, Kp.₂₅ 122—124°. — *Thymolkohensäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)[OCOOC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Aus Thymolkohensäurechlorid und Diäthylaminoäthanol in Bzl. Gelbes Öl. — Citrat, $C_{23}H_{35}O_{10}N$. Mikrokristallinisch, F. 90—95° nach vorherigem Erweichen, ll. in W. — Hydrobromid, Nadeln aus A., F. 160°. Der Ester liefert bei zweimaliger Dest. im Vakuum quantitativ *Diäthylaminoäthylthymol*, $C_{16}H_{27}ON = C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)[OC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Gelbliches Öl, Kp.₁₃ 126°. — Citrat, $C_{23}H_{35}O_8N$. Prismen aus absol. A., F. 142—143°, ll. in W. — β -Naphtholkohensäurechlorid, $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_7OCOCl$. Aus β -Naphthol, Phosgen in Bzl. und Chinolin. Gelbstichige Nadeln aus Gasolin, F. 65—66°, Kp.₉ 150—152°. — β -Naphtholkohensäurediäthylaminoäthylester, $C_{17}H_{21}O_3N = C_{10}H_7OCOOC_2H_4N(C_2H_5)_2$. Aus β -Naphtholkohensäurechlorid und Diäthylaminoäthanol in Bzl. Gelbes, basisches Öl. — $C_{17}H_{21}O_3N, HCl$. Weiße Nadeln aus Aceton, F. 141°, sll. in W. Der Ester liefert bei der Dest. im Vakuum *Diäthylaminoäthyl- β -naphthol*, $C_{10}H_7OC_2H_4N(C_2H_5)_2$. Gelbliches Öl, Kp.₁₈ 202°. — Hydrochlorid, $C_{16}H_{21}ON, HCl$. Tafeln aus A. + Ä., F. 138—139°, ll. in W. — *Salicylsäureäthylesterkohensäurechlorid*, $C_6H_4(COOC_2H_5)(OCOCl)^2$. Aus Salicylsäureäthylester, Phosgen in Bzl. u. Chinolin. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 144°. Liefert mit Diäthylaminoäthanol in Bzl. *Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäureäthylester*, $C_6H_4(COOC_2H_5)[OCOOC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Gelbliches Öl. — Hydrobromid, $C_{16}H_{23}O_5N, HBr$. Mikrokristallin. Nd. aus Aceton, F. 106—108°. Der Ester liefert bei zweimaliger Dest. im Vakuum *Diäthylaminoäthylsalicylsäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_3N = C_6H_4(COOC_2H_5)[OC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Gelbes Öl, Kp.₁₀ 179—180°. — Hydrochlorid, Nadeln aus Essigester, F. 112°. — *Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäuremethylester*, $C_{15}H_{21}O_5N$. Aus Salicylsäuremethylesterkohensäurechlorid und Diäthylaminoäthanol in Bzl. Farbloses Öl. — Hydrobromid. Zu Warzen vereinigte Nadelchen aus Aceton + Ä., F. 127—130°, ll. in W. und A. — *p-Oxybenzoesäuremethylesterkohensäurechlorid*, $C_6H_4(COOCH_3)(OCOCl)^2$. Aus p-Oxybenzoesäuremethylester, Phosgen in Bzl. und Chinolin. Gelbstichige Nadeln aus Lg., F. 58°, Kp.₁₃ 144°. Liefert mit Diäthylaminoäthanol in Bzl. *Carboxydiäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{15}H_{21}O_5N = C_6H_4(COOCH_3)[OCOOC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Gelbliches Öl. — $C_{15}H_{21}O_5N, HCl$. Zu Drusen vereinigte Nadeln aus absol. A., F. 133—134° unter Zers. Zers. sich in wss. Lsg. Der Ester liefert bei der Dest. im Vakuum *Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_6H_4(COOCH_3)[OC_2H_4N(C_2H_5)_2]^2$. Basisches Öl, Kp.₁₆ 186 bis 189°. — Hydrochlorid, $C_{14}H_{21}O_3N, HCl$. Dünne Tafeln aus Essigester, F. 147°, sll. in W.

Diäthylaminokohensäurediäthylester, $C_9H_{10}O_3N = CO(OC_2H_5)[OC_2H_4N(C_2H_5)_2]$. Aus Chlorkohensäureäthylester und Diäthylaminoäthanol in Benzol. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 91—94° unter geringer Zers. — Citrat, $C_{15}H_{27}O_{10}N$. Nadeln aus Essigester, F. 93—98°, ll. in W. und A. Der Ester zerfällt bei langem Kochen in Diäthylaminoäthanol, Diäthylaminoäthanolcarbonat u. Äthylcarbonat. — *Mentholkohensäurechlorid* (I.). Aus Menthol u. Phosgen. Fl., Kp.₁₂ 105—106°. Liefert mit Diäthyl-

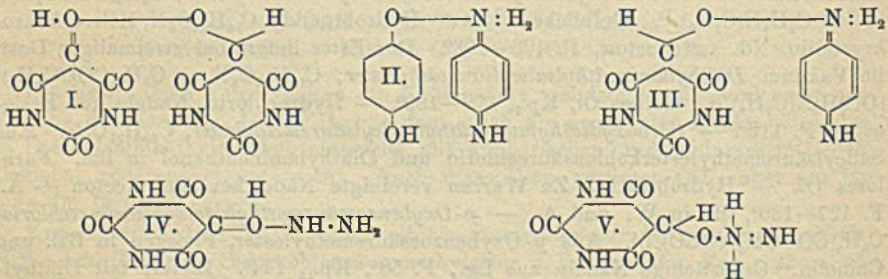
aminoäthanol in Benzol. *Mentholkohlsäurediäthylaminoäthylester*, $C_{17}H_{33}O_3N$ (II.). Farblose Fl., Kp., 179—180°. — $C_{17}H_{33}O_3N, HCl$. Prismatische Nadeln aus Essig-



ester, F. 142°, ll. in W. Der Ester zerfällt bei langem Kochen in Diäthylaminoäthanol, Diäthylaminoäthanolcarbonat und Mentholcarbonat. (LIEBIGS Ann. 382. 237—65. 18/7. [13/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

M. M. Richter, *Die Konstitution des Alloxantins*. Auf Grund der B. ist es wahrscheinlich, daß die Konstitution des *Alloxantins* und die des *Chinhydrons* etwas Gemeinsames haben. Faßt man nun das Chinhydron als Oxoniumverb. auf (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3603; C. 1911. I. 305), so ist man auch genötigt, für das Alloxan die Oxoniumform (I.) in Erwägung zu ziehen (dialursäures Alloxan). Falls die Systeme: Benzochinon + Hydrochinon = Chinhydron und Alloxan + Dialursäure = Alloxantin in Zusammenhang stehen, so muß es möglich sein, das Benzochinon mit der *Dialursäure* und das *Alloxan* mit dem *Hydrochinon* zu chinhydronartigen Verb. zusammenschließen. — Aus Benzochinon und Dialursäure erhält man wegen der Empfindlichkeit der letzteren nur die Reduktions-, bezw. Oxydationsprodd. Chinhydron und Alloxantin. — Die zweite Kombination dagegen, Alloxan + Hydrochinon, $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_6O_2$, ist bereits bekannt.

Es hat sich gezeigt, daß die Funktionen des Chinonsauerstoffs auch vom Alloxansauerstoff ausgeübt werden können, nur besitzt der Alloxansauerstoff eine wesentlich mildere Oxydationskraft. Wie *p*-Benzochinon die Verb. (II.), so liefert auch Alloxan mit *p*-Phenylendiamin eine chinhydronartige Molekularverb. $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_8N_2$, die sich durch ihre tiefdunkle Färbung als *p*-Phenylendiamindialurat (III.) kennzeichnet; blauschwarzer Nd.; zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schm.; fast unl. in k. W.; etwas l. in w. W. mit blauer, in A. mit rotvioletter, in Aceton



(und Alkalien) mit burgundroter Farbe. Verd. HCl löst blau. — Ähnliche Verb. liefert Alloxan mit *p*-Aminophenol, *p*-Methylaminophenol, 2,4-Diaminophenol und *p*-Toluyldiamin. — Die mildere Wrkg. des Alloxansauerstoffs zeigt sich bei der Rk. mit Hydrazin. Während bei Verwendung von Benzochinon Hydrochinondiammonium (Reduktion) entsteht, gibt Alloxan mit Hydrazin in Methylalkohol *Alloxandiammonium*, $C_4H_2O_4N_2 + N_2H_4$ (IV.); weiß, amorph; zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schm.; wird durch Feuchtigkeit in dialursäures Diimin (V.) umgelagert, welches Salz bald in dialursäures Ammonium u. N_2 zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2155—58. 22/7. [7/7.] Karlsruhe i. B. Privatlab.) JOST.

Hermann Koch, *Das Absorptionsspektrum des Anilins im Ultravioletten*. Die Strahlung des Funkens eines Induktoriums von 30 cm Schlagweite, in dessen

Strombahn eine Funkenstrecke von 2 cm Schlagweite und eine große Leidener Flasche eingeschaltet war, zwischen Aluminiumelektroden unter W. wurde durch ein Quarzfenster durch ein mit Anilindampf gefülltes, mit Quarzplatten verschlossenes Absorptionsrohr, dessen Temp. konstant gehalten wurde, in einen STEINHEILSchen Quarzspektrographen geleitet; das photographisch fixierte Spektrogramm wurde mittels einer Anzahl Normalen des mit aufgenommenen Eisenspektrums ausgemessen. Bei einer Länge des Absorptionsrohres von 10 cm zeigte das Spektrogramm bei einer Temp. von 45° die meisten wohldefinierten Banden; bei 60° tritt allgemeine Absorption ein, und das Spektrum wird verschwommen, bei 70° ist die allgemeine Absorption von 2885 bei 80° von 2936 nach kürzeren Wellen hin eine vollständige; bei Temp. unter 45° werden die Banden nach den längeren Wellen hin verwaschen. Für Temp. von 80—86° wurden noch Messungen bei Schichtdicken von 2,5 cm und 1 cm, bei 5° solche von 25 cm untersucht. In keinem Falle war eine Verschiebung oder Verbreiterung zu konstatieren, Temp., Schichtdicke u. Druck waren ohne jeden Einfluß auf die Anilindampfbanden. Fast die sämtlichen in dem bestausgebildeten Spektrogramm festgestellten Banden ließen sich in drei Serien einordnen mit konstanter Differenz der Glieder der einzelnen Gruppen sowohl wie der entsprechenden Glieder aufeinanderfolgender Gruppen. Flüssiges Anilin besaß auch in dünnster Schicht zu große allgemeine Absorption, um ein meßbares Spektrogramm zu liefern, hingegen konnten alkoh. Lsgg. untersucht werden. Ihre Absorption wurde in Konzentrationen von 56% bis herab zu $\frac{1}{60}$ % bestimmt; die konzentrierteren in capillarer Schicht von etwa 0,01 mm, die anderen in Schichten von 10—1 mm. Es zeigte sich bei einer Konzentration von 56% allgemeine Absorption von etwa $\lambda = 3039$ nach kürzeren Wellen hin, bei 10% von $\lambda = 3000$ bis $\lambda = 2680$ u. dann von etwa $\lambda = 2580$ an, bei $\frac{1}{2}$ % von $\lambda = 3012$ bis $\lambda = 2680$, bei $\frac{1}{10}$ % von etwa $\lambda = 2996$ bis $\lambda = 2680$; bei $\frac{1}{20}$ % von etwa $\lambda = 2951$ bis $\lambda = 2680$, bei $\frac{1}{60}$ % von etwa $\lambda = 2905$ bis $\lambda = 2680$ und dann von $\lambda = 2580$ kontinuierliche Absorption. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 9. 401—14. Juli.)

BYK.

Kennedy Joseph Previté Orton und Harold King, *Die Beziehung der Chlorierungsgeschwindigkeit aromatischer Verbindungen zur Konstitution*. Teil I. *Chlorierung von Aniliden*. Das kürzlich (S. 542) beschriebene Chlorierungsverf. wurde zur Messung von Chlorierungsgeschwindigkeiten verwendet, indem die Menge des in Form von Acetylchloramino-2,4-dichlorbenzol angewandten Chlors nach gemessenen Zeiten jodometrisch bestimmt wurde. Man arbeitet am besten in Eg., da hier keine N-Chlorierung eintritt, während die C-Chlorierung hinreichend langsam verläuft. Wird durch Zusatz von 1 Mol. HCl, ein Überschuß schadet nicht, das ganze aktive Cl freigemacht, so handelt es sich natürlich um eine Rk. zweiter Ordnung, die durch eine weitergehende Chlorierung kaum gestört wird, da das unchlorierte Anilid sehr viel schneller als das chlorierte reagiert. Aus den für λ bei 16° erhaltenen Resultaten:

Formanilid . . .	4,95	p-Chloracetanilid . . .	0,21	Aceto-p-phenetidid . . .	85
Acetanilid . . .	40	p-Chlorbenzanilid . . .	0,16	Aceto-m-xyloidid . . .	9
Propionanilid . . .	72	Aceto-o-toluidid . . .	9	Aceto- ψ -cumidid . . .	630
Butyranilid . . .	64,5	Aceto-p-toluidid . . .	77	Aceto- α -naphthalid . . .	550
Stearanilid . . .	64	Benzo-o-toluidid . . .	5,7	Formo- α -naphthalid . . .	365
Isovaleranilid . . .	57	Benzo-p-toluidid . . .	70	Aceto- β -naphthalid . . .	} sehr } groß
Oxanilid	2	Aceto-o-anisidid . . .	60		
Benzanilid	42	Aceto-p-anisidid . . .	57		
o-Chloracetanilid . . .	0,073	Aceto-o-phenetidid . . .	90		

ersieht man den gewöhnlichen Einfluß des Formyls, die Hemmung durch die Verzweigung in der Isovaleriansäure, den Unterschied in der Wrkg. von Chlor und Methyl, sowie den Einfluß des Acetyls und Benzoyls. Der Vergleich der Aniside und Phenetide zeigt, daß die o- oder p-Stellung allein nicht ausschlaggebend ist; das Äthoxyl begünstigt die Chlorierung mehr als das Methoxyl. Hervorzuheben sind noch die hohen Werte beim Cumidid und den Naphthaliden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1369—77. Juli. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

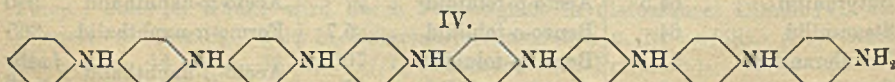
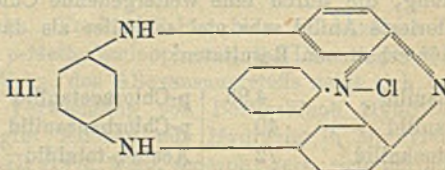
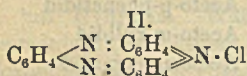
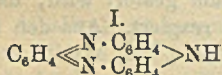
Harold King und Kennedy Joseph Previtè Orton, Chlorierung von Acylaniliden. Einfluß der Konstitution der Acylgruppe auf das Mengenverhältnis von o- und p-Derivaten. Bei der Einw. von Chlorkalk auf essigsäure Lsgg. verschiedener Acylanilide wurden folgende Resultate erhalten:

	Acetanilid	Propionanilid	Stearanilid	Benzanilid	Formanilid
p . . .	51,0	64	69,5	65,5	62
o . . .	44	26	20,8	11,2	3,0

wobei die Zahlen die Procente des angewandten Anilids angeben, die in das betreffende p- oder o-Derivat verwandelt wurden. Das Mengenverhältnis der beiden Prodd. scheint von der Konzentration der Essigsäure unabhängig zu sein. Abgesehen vom Formanilid scheint der Einfluß des Acyls im wesentlichen sterischer Natur zu sein. Zur Analyse des Prod. wurde mit starker Mineralsäure hydrolysiert und die freien Basen aus 1%iger H_2SO_4 destilliert, wobei o-Chlor- und 2,4-Dichloranilin übergehen, während die p-Verb. und unverändertes Anilin zurückbleiben. Für die Form-, Acet- und Benzanilide wurde die Zus. fester Ausscheidungen mit Hilfe der Schmelzpunktskurven aller Gemische der o- u. p-Chlorderivate ermittelt.

p-Chlorstearanilid, $C_{24}H_{40}ONCl$, Nadeln aus Eg., F. 101—102°. — *o*-Chlorstearanilid, $C_{24}H_{40}ONCl$, Nadeln aus A., F. 67—68,5°. — Zur Darst. von *o*-Chloranilin behandelt man 100 g Acetanilid in 1 l Eg. mit der äquivalenten Menge Chlorkalklg.; nach 50 Stdn. krystallisiert man die feste Abscheidung aus A. um, vereinigt den Inhalt der alkoh. Lsg. mit dem der essigsäuren Lsg. nach dem Verdünnen auf 5% durch Chlf. entzogenen Material, hydrolysiert das letztere mit 10%ig. H_2SO_4 und destilliert aus 1%ig. H_2SO_4 . (Journ. Chem. Soc. London 99. 1377—82. Juli. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Richard Willstätter und Carl Cramer, Über Anilinschwarz V. XXV. Mitteilung über Chinoide (vgl. WILLSTÄTTER, CRAMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2976; C. 1910. II. 1892). Die Ergebnisse seiner Unterss. über Anilinschwarz hat A. G. GREEN (Journ. Soc. of Dyers and Colourists 24. Juli 1909) in nachstehenden Strukturformeln ausgedrückt: I. für Emeraldin $C_{18}H_{13}N_3$, II. für Nigranilin $C_{18}H_{12}N_3Cl$



und III. für unvergrünliches Schwarz $C_{24}H_{17}N_2Cl$. In einer zweiten Abhandlung haben sich aber GREEN und WOODHEAD (vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 2388;

C. 1911. I. 208) die Annahme von WILLSTÄTTER und DOROGI zu eigen gemacht, daß die Oxydationsprodd. des Anilins Derivate der Leukobase IV. sind. Bei der Unters. des chinoiden Zustandes der Oxydationsstufen von Anilinschwarz durch die Reduktion mit Titanchlorür kommen sie jedoch zu anderen Ergebnissen, als bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin (vgl. WILLSTÄTTER, CRAMER, I. c.) gefunden wurden. Die Nachprüfung der Versuche von GREEN WOODHEAD hat nun ergeben, daß ihre vermeintliche Leukobase ein chinoides Produkt ist. Da sonach die Oxydationsstufen unrichtig bestimmt sind, so muß auch ihre Nomenklatur umgeändert werden, die an sich keine Verbesserung bedeutet. Die nach GREEN und WOODHEAD ungelöste Frage, ob die acht Anilinkerne sich zu einem offenen oder ringförmigen Indaminmolekül kondensiert haben, ist längst entschieden.

Alle Präparate der vierfach-, dreifach- und zweifach-chinoiden Oxydationsstufen lassen sich mit Titanchlorür in der Kälte wie in der Wärme nur bis zum einfach-chinoiden Derivat $C_{48}H_{40}N_8$ reduzieren, u. das mit Hilfe von Phenylhydrazin bei 100° dargestellte einfach-chinoide Derivat wird von Titanlsg. gar nicht angegriffen. Mit Phenylhydrazin läßt sich aber das Reduktionsprod. der Titanmethode bei 150° zur Leukobase weiter reduzieren. Dabei erfolgt deutliche Aufhellung der braunen Masse; die Leukobase ist farblos. — Nach den Analysen der Vf. stimmt somit der H-Verbrauch von *Anilinschwarz bei der Reduktion* überein mit dem von WILLSTÄTTER und DOROGI ermittelten O-Verbrauch des Anilins bei der Oxydation zum dreifach-chinoiden Bichromatschwarz. — Die Angaben von GREEN u. WOODHEAD, ihr Pernigranilin verwandle sich mit größter Leichtigkeit in Nigranilin, die Nigranilinsalze spielend leicht in Emeraldin, sind irrtümlich. Im Verhalten von drei- und vierfach-chinoidem Anilinschwarz gegen H_2SO_4 bei 200° , gegen $TiCl_3$ zeigt sich eine außerordentliche Beständigkeit der chinoiden Verb. Es sind keine Tatsachen bekannt, welche der Identität der von WILLSTÄTTER früher angegebenen Stufen und Sorten Anilinschwarz mit den auf der Faser erzeugten Prodd. entgegenstehen.

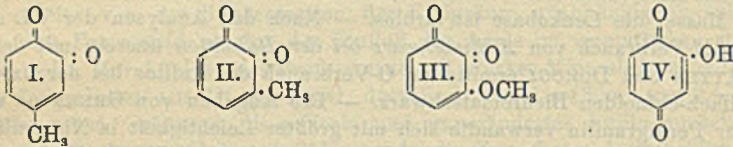
Die Vf. präzisieren nochmals die Stufen von Anilinschwarz. Die Leukobasen der Gruppen $C_{48}H_{42}N_8$ und $C_{48}H_{41}ON_7$ entstehen aus allen Präparaten von Anilinschwarz mit Phenylhydrazin bei 150° . — Einfach-chinoide Präparate lassen sich am besten mit Phenylhydrazin bei 100° aus dreifach-chinoidem Schwarz und mit $TiCl_3$ in der Kälte gewinnen. Die zweifach-chinoide Stufe ist leicht rein durch freiwillige Oxydation der Leukobase oder des einfach-chinoiden Derivats an der Luft zu gewinnen. Die Oxydation von Anilinsalz mit Bichromat, Persulfat, Chlorat und anderen Mitteln führt, wenn man das Oxydationsprod. durch einen Überschuß von Anilinsalz schützt, zum reinen dreifach-chinoiden Anilinschwarz, dem historischen Emeraldin, $C_{48}H_{36}N_8$. Durch Nachoxydieren, am besten mit H_2O_2 , entsteht einfach-chinoides Anilinschwarz, Oxydationsschwarz, auch Nigranilin genannt, $C_{48}H_{34}N_8$. Durch Überoxydieren entsteht das sauerstoffhaltige, einfach-chinoide Schwarz, $C_{48}H_{35}ON_7$.

Bezüglich des experimentellen Teiles der Abhandlung, sowie hinsichtlich des Verhaltens von Anilinschwarz gegen Essigsäure und Ameisensäure sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2162—71. 22/7. [27/6.] Chem. Lab. Eidgen. Techn. Hochschule. Zürich.)

BLOCH.

Richard Willstätter und Fritz Müller, *Zur Kenntnis der o-Chinone. XXVI. Mitteilung über Chinoiden.* (XXV. vgl. vorstehendes Referat; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2580; C. 1908. II. 1022.) Die Vf. haben durch Oxydation der beiden Methylbrenzcatechine und des Methoxybrenzcatechins eine Anzahl substituierte o-Chinone bereitet (vgl. I., II. u. III.). Sie bilden alle tiefrote Krystalle,

sind, namentlich das 4-Methyl-o-chinon beständiger als das einfache o-Chinon, ihr Mol.-Gew. ist einfach. Bei keinem war es so gut wie beim einfachen Chinon möglich, die beiden desmotropen Modifikationen zu erhalten, nur beim Homo-o-chinon konnte die farblose Form beobachtet werden. Häufig scheinen Mischungen der beiden Modifikationen in der Form von hellgefärbten gelben Krystallen aufzutreten. Auch die neben roten Spießen auftretenden gelblichen Blättchen beim *Dimethyl-o-benzochinon* von DIEPOLDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2921; C. 1909. II. 1323) deuten vielleicht auf Mischkrystalle mit der farblosen Modifikation hin. — Die substituierten o-Chinone, Homo- und Isohomochinon verwandeln sich leicht, leichter als die p-Chinone, in dimere Prodd., welche an Bithymo- und Bidurochinon erinnern, viel beständiger sind als die einfachen Chinone und auch keine Chinonrkk. zeigen. Die zwei Formen der o-Chinone, die farblose und die rote, sind daher einfach-molekular. Gegen die Annahme, die farblosen Krystalle seien Additionsprodd. von Chinon und Lösungsmittel, sprechen gerade die Farblosigkeit u. Unbeständigkeit der Krystalle. Schließt man von der o-Reihe auf die p-Verbb., so kommt die *Superoxydformel für die p-Chinone* nicht mehr in Betracht (entgegen der Ansicht von HAAKH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 546; C. 1911. I. 303).



Experimenteller Teil. Bei rascher Ausführung der Oxydation in möglichst trockenem Ä. entstehen Lsgg., welche beim Abkühlen oder beim Versetzen mit PAe. ausschließlich und reichlich die *farblose Modifikation des o-Benzochinons* abscheiden. Wird die o-Chinonlsg. kurze Zeit stehen gelassen oder ganz kurz erwärmt, so scheidet sich hauptsächlich die *rote Modifikation* aus. Wahrscheinlich stellt sich bald in den Lsgg. ein Gleichgewichtszustand ein (besonders rasch bei Zusatz von W.), in welchem die rote Modifikation die Krystallisation der farblosen zu verhindern vermag. — Beim *Homo-o-chinon* erschienen bisweilen beim Versetzen der frischen Oxydationslsg. mit PAe. bis zur beginnenden Trübung u. Abkühlen runde Büschel *farbloser* Nadelchen, welche die Rkk. eines o-Chinons zeigten, welche jedoch bald verschwanden und roten Krystallen Platz machten. Das *rote Homo-o-chinon* (*4-Methyl-1,2-benzochinon*), $C_7H_6O_2$ (I), wieder in absol. Ä. mit Ä., Na_2SO_4 und Ag_2O dargestellt, bildet dunkelrote, trikline Prismen und Spieße, die u. Mk. je nach der Dicke hellgrün bis rot erscheinen, F. beobachtet zu 80 und 83–84°; polymerisiert sich am Licht in wenigen Wochen; riecht schwach und eigentümlich; verflüchtigt sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temp.; zwl. in Ä., ll. in Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg.; die Lsgg. sind je nach der Konz. grün bis rot; die alkoh. u. wss. Lsg. zers. sich bald unter Braun-, bezw. Gelbfärbung; bläut sofort Guajac-harztinktur und macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei; oxydiert Hydrochinon in Ä. zu Chinhydron u. Benzochinon; vereinigt sich mit Homobrenzcatechin nicht zu einem Chinhydron; wird von verd. Phenylhydrazin reduziert wird glatt zu Homobrenzcatechin reduziert durch eine k. Lsg. von schwefliger S.; geht in dünner Schicht im Sonnenlicht oder beim Erwärmen der Lsgg. in Ä. oder Aceton in das *Dimere*, $C_{14}H_{12}O_4$, über; gelbe, tafelig ausgebildete, rhombische Prismen (aus Chlf. + Ä.); F. 124–125°; ll. in Aceton und h. A., in letzterem unter Veränderung; setzt nicht Jod aus HJ in Freiheit und bläut Guajactinktur nicht; wird von SO_2 langsam und farblos gelöst. — *3-Methyl-1,2-benzochinon* (II); dunkelrote Prismen u. Nadeln, oft keilförmig gerundete Formen oder dreiseitige Blättchen; zers. sich bis-

weilen sehr rasch; geht beim Erwärmen oder beim Stehen der trockenen äth. Lsg. in das *Dimere* über; gelbe, monokline Prismen und Tafeln (aus Chlf. + PAe.); F. 194—195°; fast unl. in Ä. — *4,5-Dimethyl-1,2-benzochinon* wird besser als nach DIEPOLDER dargestellt, wenn man Aminoxylenol in Ä. löst und die Lsg. mit der sauren Bichromatlsg. schüttelt; es ist etwas heller farbig als das o-Chinon und die beiden Methylchinode.

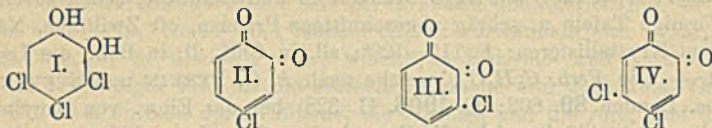
3-Methoxy-1,2-benzochinon, $C_7H_6O_3$ (III.); aus 1-Methoxypropogallol (Pyrogallol-1-methyläther; Kp.₁₀ 129°) mit Ag_2O ; dunkelrote und braunrote, schief auslöschende, rhombenförmige Tafeln u. schräg abgeschnittene Prismen, oft Zwillinge, Nadelchen bei raschem Krystallisieren; F. 115—120°; sl. in Chlf., ll. in Bzl.; die Lsg. in Ä. ist tiefrot. — Die *Verb.* $C_6H_4O_3$, welche nach A. G. PERKIN und STEVEN (Journ. Chem. Soc. London 89. 802; C. 1906. II. 328) bei der Einw. von Amylnitrit auf Pyrogallol entsteht, dürfte nicht die Formel eines Oxychinons haben, sondern nicht chinoid konstituiert sein. — *2-Oxy-1,4-chinon*, $C_6H_4O_3$ (IV.); aus as.-Trioxybenzol in Ä. mit Na_2SO_4 nach der Silberoxydmethode; es ist nach Farbe, Beständigkeit u. Neigung zur Chinhydronebildung, sowie nach dem von den oben beschriebenen o-Chinonen abweichenden Verhalten p-chinoid; gelbe, rechtwinklige Täfelchen (aus Bzl.); färbt sich am Licht allmählich dunkel und verharzt; bräunt sich bei 120° und wird bis 124° schwarz; reizt zum Niesen; sl. in Aceton, wl. in W. mit schwach saurer Rk.; ll. in A. unter Braunfärbung; 1 g l. sich in etwa 85 cem Ä.; setzt aus verd. HJ Jod frei, bläut aber nicht Guajacharzlsg. und bildet kein WURSTERSCHES Rot aus Dimethylphenylendiamin; wird mittels SO_2 glatt zu Oxyhydrochinon reduziert; gibt mit Oxyhydrochinon ein *Chinhydrone* in schwarzen, grünlich glänzenden Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2171—81. 22/7. [27/6.] Chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich.)

BLOCH.

Richard Willstätter und Hans Eduard Müller, *Über Chlorderivate des Brenzcatechins und des o-Chinons*. (XXVII. Mitteilung über Chinoide; XXVI. vgl. vorstehendes Referat.) 1. Chlorierung von Brenzcatechin. Bei der *Einw. von Sulfurylchlorid auf Brenzcatechin* (in Ä.) haben die Vf. neben dem p-Chlorderivat (vgl. PERATONER und VITALE, Gazz. chim. ital. 28. I. 221; C. 98. I. 1053) stets auch einige Procente des o-Chlorderivats beobachtet. Es ist leichter l. und sd. niedriger als die p-Verb.; man isoliert es am besten durch Umkrystallisieren des Rohprod. der Chlorierung aus Benzol u. fraktionierte Dest. des in den letzten Mutterlaugen hinterbleibenden Anteils. — *p-Chlorbrenzcatechin*, $C_6H_4O_2Cl$; schuppenförmige Blättchen (aus Bzl. oder Chlf.), öfters auch Prismen aus CS_2 ; schm. bei 90—91°, nach dem Wiedererstarren nochmals bei 59—61°, krystallisiert dann wieder und schm. von neuem bei 90°; Kp._{10,5} 139—139,5°; sl. in W., A., Ä., Aceton und Eg., swl. in k. Lg.; gibt mit $FeCl_3$ smaragdgrüne Färbung, die mit Soda in Dunkelrot, mit Na-Acetat in Blau u. Rotviolett übergeht; hält hartnäckig W. zurück in Form eines Hydrats, $C_6H_5O_2Cl \cdot \frac{1}{2}H_2O$, aus dem es nur durch wiederholte Dest. wasserfrei erhalten werden kann. — Diacetylverb., $C_{10}H_8O_4Cl$; schwach riechendes, lichtbrechendes Öl; Kp._{7,5} 145—147°; unl. in W., mischbar mit A. und Ä. — Dibenzoat, $C_{20}H_{18}O_4Cl$; Nadelchen (aus Ä.); F. 96—97°; sl. in Bzl., zll. in A. — *o-Chlorbrenzcatechin*; Schuppen (aus Lg.); F. 46—48°; Kp.₁₁ 110—111°; sl., außer in Chlf. und CS_2 ; zerfließt an der Luft unter B. eines Halbhydrats; gibt mit $FeCl_3$ eine mehr blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in Hellrot umschlägt. — Dibenzoat; Nadelchen; F. 108—109°; ll. in Bzl. und Chlf. und h. A., zwl. in Ä.

4,5-Dichlorbrenzcatechin, $C_6H_2O_2Cl_2$; aus Brenzcatechin mit 2 Molen, aus 4-Chlorbrenzcatechin mit 1 Mol. Sulfurylchlorid; undurchsichtige Prismen (aus Chlf. und CS_2); F. 116—117°; weniger ll. als die Monochlorverb.; reagiert gegen $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. Phenolphthalein wie eine einbasische S.; krystallisiert aus W. als Halbhydrat,

$C_6H_4O_2Cl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, in rhomboederförmigen Krystallen, die bei höherer Temp. nicht ohne Zers. entwässert werden können. — Essigsäureverb., $C_6H_2Cl_2(OH)_2 \cdot C_2H_4O_2$; fast würfelförmige Prismen. — Dibenzolat, $C_{20}H_{12}O_4Cl_2$; rhombenförmige Tafeln oder Prismen; F. 140–140,5°; ll. in h. A., zll. in Ä.; gibt mit Cl in Eg. das von H. COUSIN (Ann. Chim. et Phys. [7] 13. 480; C. 98. I. 1023) beschriebene *Trichlorbrenzcatechin*, welches dadurch als *3,4,5-Trichlorverb.* (I.) bestimmt ist; dieses schm. (mit $1H_2O$ krystallisierend) gewöhnlich bei 106–109°. — *Tetrachlorbrenz-*



catechin; gibt auch ein (besonders charakteristisches) Hydrat mit $3H_2O$; es entsteht beim Umkrystallisieren der Essigsäureverb. oder beim Auflösen von Tetrachlorbrenzcatechin in A. und Versetzen mit viel W.; Nadeln vom F. 94°; gibt im Vakuum oder beim Umkrystallisieren aus Bzl. u. Lg. das gesamte Krystallwasser ab; erfordert beim Titrieren unter Anwendung von Phenolphthalein 1 Äquivalent Alkali. — Essigsäureverb., $C_6H_2O_2Cl_4 \cdot C_2H_4O_2$; Krystalle (aus Lg.); F. 123–124°.

Addition von Chlorwasserstoff an o-Chinon. Beim o-Chinon läßt die Anschauung von THIELE über die Partialaffinität der Chinone die ausschließliche B. von o-Chlorbrenzcatechin bei der Einw. von HCl erwarten, während aus der Sättigung einer für sich allein reagierenden Doppelbindung p-Chlorbrenzcatechin hervorgehen würde. Letzteres sollte auch überwiegend entstehen, wenn das Chinon den Chlorwasserstoff oxydieren, und das entstehende Cl auf das Brenzcatechin substituierend einwirken würde. Tatsächlich entstehen aus o-Chinon u. HCl die beiden Chlorbrenzcatechine, und zwar mehr von der o-Verb. Feingepulvertes o-Chinon l. sich in 2% äth. HCl schnell unter Entfärbung; im Chinon enthaltenes Polymeres setzt sich dabei als unl. gelbes Pulver (vielleicht ein Dimeres) zu Boden.

3. Chlorierte o-Chinone. *4-Chlor-o-chinon*, $C_6H_3O_2Cl$ (II.); aus p-Chlorbrenzcatechin in Ä. mit Ag_2O und Na_2SO_4 ; gekrümmte Nadeln (aus Hexan); in dünner Schicht hellgelb, in dicker dunkelrot; der schwache Geruch erinnert an Juglon; schm. bei etwa 78° u. zers. sich dann; wird allmählich braun u. schwarz; noch weniger haltbar ist die äth. Lsg.; l. in W. und A., die Lsgg. zers. sich; ll. in Aceton, sll. in Ä. und Bzl.; färbt die Haut dunkelbraun; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. — *3-Chlor-o-chinon* (III.); aus o-Chlorbrenzcatechin in PAe. mit Ä. und PbO_2 ; je nach der Dicke hellgelbe bis leuchtend rote Prismen; verfärbt sich bei 63° und zers. sich bei etwa 68°; zll. in W., die Lsg. zers. sich noch rascher als die von 4-Chlorchinon; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, die in Schwarz übergeht. — *4,5-Dichlor-o-chinon*, $C_6H_2O_2Cl_2$ (IV.); aus Dichlorbrenzcatechin in Ä. mit Ag_2O ; hellgelbe bis gelbrote Prismen und flache Tafeln (besonders helle Krystalle deuteten auf Mischkrystalle einer farbigen und farblosen Form hin); ist beständiger als die Monochlorverb.; F. 94° unter Zers. und HCl-Entw.; l. in W. u. A. mit gelber Farbe; die Lsgg. sind nicht haltbar, zers. sich unter HCl-Entw.; zerfällt in Bzl.; gibt mit dem zugehörigen Brenzcatechin ein aus Bzl. krystallisierendes *Chinhydran*, $C_{12}H_6O_4Cl_4$; metallglänzende, schwarze, oft sichelförmig gebogene Prismen; zers. sich bei 85°; wird durch Ä. zerlegt; l. in W. mit grünlich-gelber Farbe; verändert sich leicht, indem sich die Komponenten unter Entw. von HCl kondensieren; l. in konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2182–91. 22/7. [27/6.] Chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich.)

R. Ciusa und L. Vecchiotti, *Untersuchungen über die Hydrazone*. Die Eigenschaft, in 2 oder 3 Farbisomeren zu bestehen, scheint allen Hydrazonen aromatischer Nitroaldehyde zuzukommen, auch wenn z. B. die Nitrogruppe in den Phenylhydrazinrest tritt. Das von ELLIS HYDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1813) beschriebene *p*-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds, rote Krystalle, F. 190° (statt, wie wohl nur durch einen Druckfehler angegeben, 90°), bezw. braune Schuppen (BLITZ, LIEBIGS Ann. 324. 321), F. 192—193°, wurde in Form gelbbrauner Nadeln erhalten; beim Umkrystallisieren des Rohprod. aus sd. A. mit Tierkohle bis zum konstanten F. entstanden orangefarbige Nadelchen, $C_{13}H_{11}O_2N_3$, F. 195—196°. [Bei der Darst. des Hydrazons aus einem mit *p*-Nitranilin verunreinigten *p*-Nitrophenylhydrazin entstand die Verb. $C_{19}H_{17}O_4N_5$, orangegelbe M., F. 167°, ein Additionsprod. des *p*-Nitrophenylhydrazons des Benzaldehyds mit *p*-Nitroanilin ($C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_2$)] Aus der w. alkoh. Lsg. des Hydrazons fällt W. die gelbe Modifikation $C_{13}H_{11}O_2N_3$, gelbe Schuppen, F. 195°; aus der alkoh. Lsg. der orangenen Form fällt in der Kälte die rote, Kryställchen, $C_{13}H_{11}O_2N_3$, bei 140° gelb u. bei 194° schm., aus. Die rote Form geht in verschiedenen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temp. allmählich in die gelbe Form über, wie überhaupt eine Form in die andere nach Belieben verwandelt werden kann. Es sind daher für das Hydrazon eine gelbe und eine rote Form, sowie eine (oder mehr?) orangene Form anzunehmen, ein Gemisch, Verb. oder feste Lsg. der beiden Formen. Das in der Literatur ebenfalls schon beschriebene *p*-Nitrophenylhydrazon des *o*-Nitrobenzaldehyds, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, rote Nadeln (aus Eg.), F. 250—251°, geht in alkoh. Lsg. durch k. oder w. W. gefällt, in die gelbe Form, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, F. 250—251°, über, die beim Umkrystallisieren aus Essigsäure wieder die rote Form ergibt. Das *p*-Nitrophenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds, ebenfalls bereits beschrieben, krystallisiert aus Essigsäure in roten Krystallen, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, F. 250—251°, aus alkoh. Lsg. durch W. in gelben Krystallen, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, F. 248°, die durch Umkrystallisieren aus Eg. in die rote Form übergehen, die auch aus den gelben beim Erhitzen entsteht, während beim Abkühlen wieder die gelbe Form erscheint (Thermochromie). Das *p*-Nitrophenylhydrazon des *p*-Nitrobenzaldehyds, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben, wurde aus Eg. in roten Krystallen, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, F. 247°, aus der alkoh. Lsg. durch W. oder aus A. in gelben Krystallen, F. 245°, erhalten. Das *p*-Nitrophenylhydrazon des Anisaldehyds, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, rote Nadelchen, F. 160°, ließ sich in keiner anderen Modifikation gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 803—7. 3/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

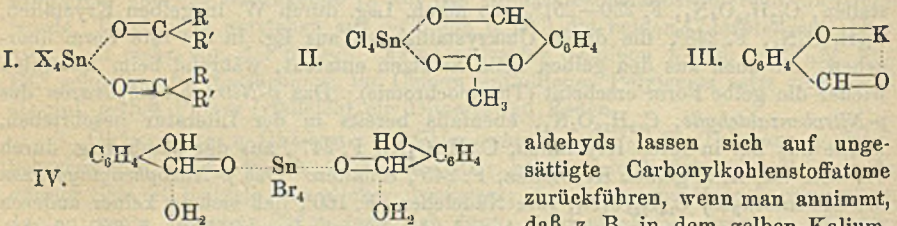
ROTH-Cöthen.

P. Pfeiffer, *Beiträge zur Theorie der Halochromieerscheinungen*. II. (Unter experimenteller Mitarbeit von B. Friedmann, Z. Goldberg, E. Pros u. V. Schwarzkopf.) Vf. hat kürzlich (LIEBIGS Ann. 376. 285; C. 1910. II. 1896) eine Theorie der Halochromieerscheinungen entwickelt. Zur Stütze dieser theoretischen Anschauungen ist es notwendig zu beweisen, daß die Metallsalz- und Säureverb. der Carbonylkörper in der Tat die angenommene Konstitution besitzen, daß also die Addenden sich einfach als Ganzes an das Carbonylsauerstoffatom anlagern. In der ersten Arbeit ist gezeigt worden, daß die bisher bekannten Additionsprodd. der Zinntetrahalogenide an Aldehyde, Ketone, SS., Ester u. Amide sämtlich dieser Voraussetzung entsprechend konstituiert sind. Die meisten dieser Verb. sind aber farblos oder nur wenig gefärbt, so daß es sich jetzt darum handelt, auch die Konstitutionsverhältnisse ausgesprochen farbiger Zinnsalzadditionen klarzustellen. Die vorliegende Unters. hat nun ergeben, daß alle Zinnsalzadditionsverb., ob sie mehr oder weniger tiefartig sind, ob sie Äthylenbindungen, Hydroxylgruppen, Methoxygruppen, Methylendioxygruppen oder Dimethylaminogruppen enthalten, die gleich allgemeine Konstitutionsformel I. besitzen, so daß die Grundbedingung der Theorie,

Addition des Metallsalzes an das Carbonylsauerstoffatom, für die Zinnverb. jedenfalls erfüllt ist. Damit ist aber auch für die Säureadditionsprodd. der Carbonylverb. die Konstitutionsformel $(R)(R')C=O \cdots HX$ als einzig möglich erwiesen.

Konstitution der farbigen $SnCl_4$ -Verbindungen. Einfluß chromophorer Gruppen auf die Farbtiefe. Es konnten intensiv farbige Zinnchloridadditionsprodd. erhalten werden aus *Benzalacetophenon* (gelb), *Dibenzalacetone* (orange-rot), *Cinnamalacetophenon* (bordeauxrot) und *Dicinnamalacetone* (schwarz). Sie entsprechen in ihrer Zus. der Formel $(Keton)_2SnCl_4$. Da sich die Farbtiefe gesetzmäßig mit wachsender Zahl der Äthylenlücken verschiebt, so müssen sie nach dem gleichen Schema I. konstituiert sein. Im Anschluß hieran wurden noch die $SnCl_4$ -Verb. von *Phoron* (farblos), *Xanthon* (hellgelb) und *Dimethylpyron* (farblos) untersucht. Alle haben die normale Zus. In den Pyronkörpern ist das Zinnchlorid wahrscheinlich an den Ketosauerstoff, nicht an den Äthersauerstoff gebunden.

Einfluß auxochromer Gruppen auf die Farbe der Molekülverbindungen. Es wurden die Additionsverb. der *Oxy-* und *Methoxybenzaldehyde* und der *Oxyacetophenone* untersucht. Alle haben die normale Formel $SnX_4(RCOR')_2$, also auch offenbar die Konstitution I. Hydroxyl- und Methoxygruppe zeigen eine typisch auxochrome Wrkg., durch welche der chromophore Charakter der ungesättigten Aldehydkohlenstoffatome erheblich verstärkt wird. Die Additionsverb. der o- und p-Verb. sind im Gegensatz zu denen des Benzaldehyds gefärbt. Dagegen ist die $SnCl_4$ -Verb. des *Acetylsalicylaldehyds* farblos und hat die Zus. 1 : 1, da die Acetylgruppe ein zweites reaktionsfähiges Carbonyl enthält. Ihre Konstitution entspricht also der Formel II. Den farbigen SnX_4 -Verb. des *Salicylaldehyds* und seines Methyläthers entsprechen farbige Säureverb., z. B. eine schön gelbe Verb. $C_6H_4(OH)CHO, HBr$. Auch die Färbung der Alkalisalze des *Salicyl-*



aldehyds lassen sich auf ungesättigte Carbonylkohlenstoffatome zurückführen, wenn man annimmt, daß z. B. in dem gelben Kalium-

salz das Kalium entsprechend der Formel III. koordinativ an den Aldehydsauerstoff gebunden ist. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß *Salicylaldehydmethyläther* in äth. Lsg. mit *Natriumphenolat* eine gelbe Färbung gibt, für die man die koordinative Anlagerungsverb. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdots NaOC_6H_5$ annehmen muß. Die Additionsverb. der p-Oxy- und p-Methoxybenzaldehyde u. der p-Oxyacetophenone sind farblos. Hydroxyl- und Methoxygruppe zeigen also die stärkste auxochrome Wrkg. in o- und m-, nicht in o- und p-Stellung. Dagegen sind bei denjenigen Verb., in denen das Carbonyl durch eine Äthylenlücke vom Benzolkern getrennt ist, z. B. bei den *Oxyzimtsäuren*, die o- und p-Verb. die stärkeren Farbrkk. Auch die p-Dimethylaminogruppe zeigte im Gegensatz zur p-Acetylaminogruppe auxochrome Wirkung.

Halochromie des Piperins. Um an dem *Piperin*, dem Piperidid der *Methylendioxy-cinnamylidenacrylsäure*, $CH_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, den gemeinschaftlichen Einfluß chromophorer und auxochromer Gruppen auf die Halochromieerscheinungen zu studieren, wurden zunächst das *Benzoyl-* und *Cinnamoylpiperidid* geprüft u. nachgewiesen, daß die Additionsverb. der Piperidide normal zusammengesetzt sind u. den einfachen Säureamidverb. entsprechen. Dann

wurden die SnX_4 -Verbb. des Piperins untersucht, die ebenfalls normal zusammengesetzt, aber im Gegensatz zu den genannten farblosen Benzoyl- und Cinnamoylverbb. intensiv gelb sind. Auch Säureverbb. des Piperins wurden isoliert, und Vf. nimmt an, daß in allen diesen farbigen Verbb. die Addenden an den Carbonylsauerstoff und nicht etwa an den Stickstoff des Piperidinringes gebunden sind, da ja auch die stickstofffreie Piperinsäure ähnliche Farbkk. zeigt. Die Farbenercheinungen sind, wie bei den übrigen Carbonylverbb., in erster Linie auf die Herausbildung ungesättigter Carbonylkohlenstoffatome zurückzuführen, u. die chromophore Natur dieser C-Atome wird durch die auxochrome Methylendioxygruppe, sowie durch die beiden chromophoren Äthylenlücken verstärkt. Warum die Farben der Piperin- und Piperinsäureverbb. trotzdem nicht tiefer sind, wird im folgenden Abschnitt erklärt.

Abhängigkeit der Halochromieerscheinungen von der funktionellen Natur der Carbonylverbindungen. Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen, daß Carbonylverbb. $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{A}$ mit gleichem organischen Radikal $\text{R}\cdot\text{CO}$ —, aber verschiedener funktioneller Natur des Restes A sich in bezug auf ihre Halochromieerscheinungen verschieden verhalten. Die Farbkk. sind viel ausgeprägter, wenn A Wasserstoff oder Alkyl, als wenn A Hydroxyl, Alkoxy oder Amino ist. Vf. erklärt dies daraus, daß letztere Gruppen vermöge ihrer ungesättigten Sauerstoff- oder Stickstoffatome Affinitätsbeträge des Carbonylkohlenstoffatoms absättigen, so daß letzteres relativ gesättigt wird.

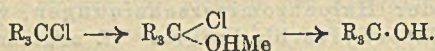
Einfluß der Natur des Addenden auf die Halochromieerscheinungen. Nach der Theorie des Vfs. muß bei sonst gleichen Verhältnissen die Farbe um so tiefer sein, je größer die Haftintensität des Addenden zum Carbonylsauerstoffatom ist, da ja das Carbonylkohlenstoffatom um so ungesättigter sein wird. Stärkere SS. werden also tiefere Farben hervorrufen als schwächere analoger Konstitution. Hieraus erklärt sich auch, daß saure Salze u. Doppelsalze der Carbonylverbb. tiefere Farben haben als die entsprechenden normalen Salze.

Ternäre Verbindungen. Vf. hat die Vermutung ausgesprochen, daß auch die katalytische Wrkg. der Metallsalze u. SS., z. B. bei der Verseifung von Estern, in vielen Fällen auf die Herausbildung ungesättigter C-Atome zurückzuführen ist. Die Anschauungen würden an Sicherheit gewinnen, wenn es gelänge, den ungesättigten Charakter der Additionsverbb. direkt durch Additionsrkk., also durch Darst. „ternärer Verbb.“ nachzuweisen. Diese müßten weniger tieffarbig sein, als die „binären Verbb.“ Dies glaubt nun Vf. in der Tat in einigen Fällen erreicht zu haben. So konnte die Salicylaldehydzinntetrabromidverbb. in ein farbloses Dihydrat verwandelt werden. Die Konstitution nimmt Vf. entsprechend der Formel IV. an. Verwandt damit ist auch das schon in der vorigen Arbeit beschriebene Hydrat der Salicylsäuremethylesterzinntetrabromidverbb. Außerdem konnte aus der orangefarbenen Dibenzalacetonzinntetrachloridverbb. eine hellere Benzolverbb. erhalten werden.

Theorie der Halochromieerscheinungen der Chinone, Triphenylmethylhalogenide und verwandter Verbindungen. Die vorstehenden theoretischen Betrachtungen lassen sich direkt auf Metallsalzadditionsprodd. der Chinone, Chinhydrone, merichinoide Verbb. und Chinonalkalphenolatverbb. übertragen, womit die Farbe all dieser Verbb. auf das Vorhandensein von ungesättigten Kohlenstoffatomen zurückgeführt wird, deren Wrkg. durch die Äthylenlücken wesentlich verstärkt wird. Dasselbe gilt für die Farblacke und andere innere Komplexsalze. Auch die tieffarbigsten Metallsalzadditionsprodd. des Triphenylcarbinolchlorids erklären sich durch koordinative Anlagerungen an das Chloratom (C_6H_5)₃C—Cl.....MeXn, wodurch das zentrale Kohlenstoffatom mehr oder weniger ungesättigt und chromophor wird. Dadurch kommen diese Körper in nahe Beziehung zum freien farbigen Triphenylmethyl. Diese Betrachtungen gelten auch für die Verbb. der Keton-

chloride mit Metallsalzen und SS. und für die farbigen sogen. Carboxoniumsalze, und schließlich auch für die Triphenylmethanfarbstoffe.

Bemerkungen zur WALDENschen Umkehrung. Diese eigenartigen Reaktionsverhältnisse lassen sich ziemlich einfach deuten, wenn man von der Hypothese ausgeht, daß die Substitutionsvorgänge bei Kohlenstoffverb. vom Typus $C(a)_4$ in einer primären Anlagerung des Reaktionsmittels an das zentrale Kohlenstoffatom bestehen, welcher dann sekundär eine intramolekulare Rk. folgt, die zu dem Substitutionsprod. führt. Vf. nimmt an, daß das zentrale Kohlenstoffatom einer Verb. $C(a)_4$ ähnlich koordinativ addieren kann, wie die Triarylcannabinolchloride. So läßt sich die Rk. zwischen einem Chlorid R_3CCl und einem Metallhydroxyd $MeOH$ so deuten, daß man zunächst koordinative Bindung des Hydroxyds an das zentrale C-Atom und dann Abspaltung vom Metallchlorid annimmt:



Gehört nun das Chloratom einem asymmetrischen System an, so kann die primäre Addition in vier verschiedenen Feldern des zentralen C-Atoms vor sich gehen. Findet nun die primäre Addition in einer der an das Chloratom angrenzenden Flächen statt, so entsteht bei der $MeCl$ -Abspaltung ein Hydroxylkörper, der in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, lagert sich aber der Addend dem Cl-Atom gegenüber an, so muß das Substitutionsprod. nach Herst. einer möglichst symmetrischen Gruppierung der Antipode des erst erwähnten Hydroxylkörpers sein, in diesem Falle liegt also eine WALDENsche Umkehrung vor.

Experimenteller Teil. *Disalicylaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(OH)CHO$. Aus den Komponenten unter Kühlung oder in Bzl. beim Kochen. Tiefgelbes, krystallinisches Pulver, zll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Von W. zers. F. 152° zu einer blutroten Fl. — *Disalicylaldehydzinntetrabromid*, $SnBr_4, 2C_6H_4(OH)CHO$. Tiefgelbe Krystalle. F. 100° . Über 160° Rotfärbung. Liefert an feuchter Luft ein farbloses Dihydrat $SnBr_4, 2C_6H_4(OH)CHO, 2H_2O$. — *Salicylaldehydhydrobromid*, $C_6H_4(OH)CHO, HBr$. Aus den Komponenten unter Kühlung. Prismatische, gelbe Krystalle. Sehr unbeständig. — *Di-o-methoxybenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(OCH_3)CHO$. Gelbes, krystallinisches Pulver. F. $180-181^\circ$ zu tiefrotbrauner Fl. Von Wasser sofort zers. — *Di-o-methoxybenzaldehydzinntetrabromid*, $SnBr_4, 2C_6H_4(OCH_3)CHO$. Gelbes, krystallinisches Pulver. F. 131° zu gelber Fl., ll. in A., Ä., Chlf. Von Wasser zers. — *Acetylsalicylaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, C_6H_4(OCOCH_3)CHO$. Aus den Komponenten in Bzl. Grauweißer, krystallinischer Nd. Sehr zerfließlich. Zers. sich beim Erhitzen unter Rotfärbung, sl. in A. und Ä. — *Di-m-oxybenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(OH)CHO$. Aus den Komponenten in Bzl. Beständiger gelber, krystallinischer Nd., ll. in A. und Ä. Ohne F. Mit W. zers. — *Di-m-oxybenzaldehydzinntetrabromid*, $SnBr_4, 2C_6H_4(OH)CHO$. Gelbe Krystalle aus Bzl. Ohne F. Beim Erhitzen Zers. — *Di-m-methoxybenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(OCH_3)CHO$. Gelbstichig-graues, krystallinisches Pulver, l. in A. Von W. zers. — *Dipiperonalzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_3(O_2CH_2)CHO$. Gelbliches, krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen Zers., l. in A. Von W. zers. — *Dipiperonalzinntetrabromid*, $SnBr_4, 2C_6H_3(O_2CH_2)CHO$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. F. 150° zu einer schwarzen Fl., l. in A. Von W. zers. — *Di-p-dimethylaminobenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4[N(CH_3)_2]CHO$. Kanariengelber Nd., l. in A. Von sd. W. zers. — *Di-p-dimethylaminobenzaldehydzinntetrabromid*, $SnBr_4, 2C_6H_4[N(CH_3)_2]CHO$. Kanariengelber Nd. Zers. sich beim Erhitzen. — *Di-o-nitrobenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(NO_2)CHO$. Farblose, prismatische Nadeln aus Bzl. F. $80-120^\circ$. Färbt sich mit k. W. gelb, beim Kochen Zers. — *Di-m-nitrobenzaldehydzinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2C_6H_4(NO_2)CHO$. Farbloser, krystallinischer

Nd. Ohne bestimmten F., l. in A. und Ä. Von w. W. zers. — *Di-p-nitrobenzaldehydzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6 . Verwittern im Exsiccator zu einem gelbstichig-weißen Pulver vom F. 101° , das anscheinend noch $\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 enthält.

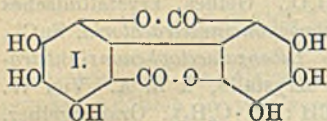
Di-m-oxyacetophenonzinn-tetrachlorid, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Schwach gelbes, krystallinisches Pulver. Zerfließlich an der Luft. F. 99° , ll. in A. und Ä. Von W. zers. — *Di-p-oxyacetophenonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3$. Farbloses, krystallinisches Pulver. Wird bei ca. 150° tiefrot. F. ca. 190° , ll. in A. u. Ä. Von W. zers. — *Diphoron-zinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}[\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$. Aus den Komponenten in Chlf. Farblose Kryställchen. F. 142° zu einer roten Fl., l. in A. Von W. zers. — *Didimethylpyron-zinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$. Farblose, krystallinische Krusten. F. $232\text{--}235^\circ$ unter Zers., l. in A., swl. in Ä. Von W. zers. — *Dixanthonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2$. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Bzl. F. 245° , ll. in A. und Ä. — *Dibenzophenonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Farblose, krystallinische M., ll. in Ä. — *Dibenzalacetophenonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Tiefgelbe Krystalle, l. in A. Von W. zers. — *Didibenzalacetonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Orangegelber, pulveriger Nd. aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6 . Verliert im Exsiccator das Bzl. unter Tieforangefärbung. F. 188° (benzolfrei) zu einer dunkelroten Fl. Von W. zers. — *Dicinnamalacetophenonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Bordeauxrote Krystalle aus Bzl. F. ca. 160° unter Zers., l. in A. Von Wasser zers. — *Didicinnamalacetonzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Schwarzer Nd. aus Bzl. Tieforangerot l. in h. Bzl., braungelb in h. A. Zers. sich unter 100° . Von W. zers.

Dibenzoylpiperididzinn-tetrachlorid, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}$. Farblose, krystallinische Krusten aus Chlf. F. ca. 213° , l. in A. Von W. zers. — *Dicinnamoylpiperididzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}$. Farblose Blättchen aus Bzl. F. 221° , sl. in Chlf., wl. in Ä. — *Dipiperinzinn-tetrachlorid*, $\text{SnCl}_4, 2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}$. Tiefgelbe, krystallinische Krusten aus Bzl. Zers. sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung. Von sd. W. zers. — *Dipiperinzinn-tetrabromid*, $\text{SnBr}_4, 2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}$. Tiefgelber, krystallinischer Nd. aus Bzl. F. 183° zu einer schwarzen M. Von sd. W. zers. — *Piperinhexachlorostanneat*, $\text{SnCl}_6(\text{HC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2$. Aus Piperin, SnCl_4 und HCl in A. Gelbe Krystalle. Beim Erhitzen Orangefärbung, dann Zers. zu einer schwarzen M. Von W. zers. — *Piperinhexabromostanneat*, $\text{SnBr}_6(\text{HC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2$. B. analog. Orangegelbe Krystalle. F. $182\text{--}184^\circ$ zu einer schwarzen M. Von W. zers. — *Piperinhydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}, \text{HCl}$. Kanariengelber, krystallinischer Nd. aus Bzl. Von W. zers. — *Piperinbishydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}, 2\text{HCl}$. Aus Piperin beim Überleiten von HCl . Orangefarbiges Pulver. Verliert schnell HCl . Von W. zers. — *Piperinhydrobromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}, \text{HBr}$. Kanariengelbes, krystallinisches Pulver aus Bzl. F. ca. 170° zu einer roten Fl. Von W. zers., ll. in A., unl. in Ä. — *Triphenylmethylchloridzinn-tetrachlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}, \text{SnCl}_4$. Aus den Komponenten in Bzl. Krystallinische, gelbe M. (LIEBIGS Ann. 383. 92—155. 1/8. [13/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger Säurechloride und -anhydride auf das Mononatriumderivat des Benzylcyanids*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 202.) Nachzutragen ist folgendes. *Phenyl-2-butanon-3-nitril-1*, $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$, farblose Prismen aus Bzl., F. $90\text{--}91^\circ$. — *Diphenyl-1,2-propanon-1-nitril-3*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$, farblose Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 93 bis 94° . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 726—29. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Sigmund Fränkel, *Notiz über das Calciumsalz der Acetylsalicylsäure*. Dasselbe krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser und ist von den untersuchten reinen Salzen der Acetylsalicylsäure gegenüber den atmosphärischen Einflüssen das beständigste; es ist gut l. in W.; völlig geschmacklos u. im Vergleich zu den Alkalisalzen relativ gering zersetzlich. Es kommt unter dem Namen *Kalmopyrin* in den Handel. (Pharm. Post 44. 679—80. 18/8.) BUSCH.

Arthur George Perkin, *Einige Oxydationsprodukte der Oxybenzoesäuren*. Teil III. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 89. 251; C. 1906. I. 1417.) Flavellagsäure, und ebenso auch Ellagsäure, wird durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 , z. B. $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 185°, oder durch Erhitzen mit H_2SO_4 und Arsensäure auf 130° zu *Cäruleoellagsäure* (Dioxyellagsäure), $C_{14}H_6O_{10}$ (I), oxydiert, die, über das Acetylderivat isoliert, gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. oberhalb 360°, swl. in den gewöhnlichen Fl., bildet; die grünlichgelbe Lsg. in konz. Alkali wird beim Verdünnen grün und dann blau; die letztere Eigenschaft bildet die Grundlage der Bezeichnung. — Beim Kochen mit konz. KOH geht



Cäruleoellagsäure in *Octaoxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_8$, über, fast farbloses Krystallpulver aus W.; die rotviolette Lsg. in Alkalien wird an der Luft braun; gibt mit $FeCl_3$ eine tiefbraune Färbung; *Acetylderivat*, $C_{12}H_2O_8(C_2H_3O)_8$, farblose Nadeln aus A. + Eg., F. 177—178°. Die B. des Octaoxydiphenyls ist ein Beweis der Konstitution der *Cäruleoellagsäure*; daß hier beide Carboxyle abgespalten werden, erklärt sich daraus, daß zu beiden o-ständige Hydroxyle vorhanden sind. — *Acetylcäruleoellagsäure*, $C_{14}O_{10}(C_2H_3O)_8$, farblose, nur schwer von einer gelblichen Farbe zu befreiende Nadeln aus Nitrobenzol, F. 330—332° (Zers.) nach vorherigem Sintern. — *Benzoylcäruleoellagsäure*, $C_{14}O_{10}(C_7H_5O)_8$, aus *Cäruleoellagsäure* und Benzoesäureanhydrid in Ggw. von etwas Pyridin bei 200°, Krystalle aus Nitrobenzol + A., F. 343—345°, wl. in h. Benzoesäureanhydrid. — Bei der Zinkstaubdest. liefert *Cäruleoellagsäure* Fluoren. Die färberischen Eigenschaften der *Cäruleoellagsäure* sind denen der Ellag- und Flavellagsäure sehr ähnlich, aber stärker als diese entwickelt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1442—50. Juli. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.)

FRANZ.

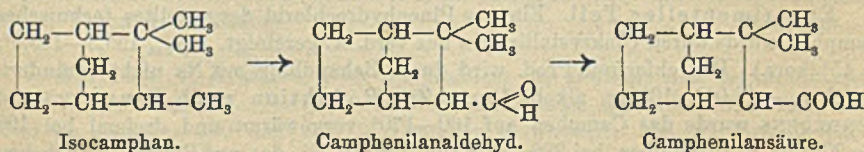
Hermann Decker und Paul Becker, *Kondensation eines substituierten Formamids zu einem Derivat des Aminomalonyldiamids*. Die Vff. haben gefunden, daß *Formylphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$, bei der Behandlung mit verschiedenen Kondensationsmitteln ein Kondensationsprodukt aus 3 Mol. $-1H_2O = C_{27}H_{31}O_2N_3$ liefert. Durch Erhitzen mit Salzsäure werden aus dieser Verb. 2 Mol. Phenyläthylamin abgespalten, und es entsteht eine neue Base $C_{10}H_{13}O_2N$. Ersteres Prod. erwies sich als β -*Phenyläthylaminomalonsäurediphenyläthylamid*, letzteres als *Phenyläthylglycin*. Der Eintritt obiger Kondensation erklärt, warum sich *Formylphenyläthylamin* nicht wie die höheren Acylderivate des Phenyläthylamins zu einem 3,4-Dihydroisochinolinderivat kondensieren läßt.

Experimentelles. *Formylphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$, liefert mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid ein gelbes Harz, das aus A. in farblosen Nadeln vom F. 176—178° krystallisiert. Es ist ein Phosphat der folgenden Verb. β -*Phenyläthylaminomalonyldiphenyläthylamid*, $C_{27}H_{31}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CONHCH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Vorstehendes Phosphat wird in alkoh. Lsg. in das Pikrat verwandelt u. dies mit NH_3 zers. Weiße Nadelchen aus 80%ig. A., F. 85°, ll. in A., wl. in W. u. Ä., ll. in verd. SS. Schmeckt sehr bitter. — Pikrat, $C_{27}H_{31}O_2N_3, C_6H_5O_2N_3$, Krystalle aus A., F. 192°, l. in A., unl. in Ä. — $C_{27}H_{31}O_2N_3, HCl$. Weiße Blättchen aus HCl-haltigem A., F. 184—186°, ll. in A., wl. in W. —

(C₂₇H₃₁O₂N₃)₅H₂PtCl₆. Gelbrote Blättchen aus A., F. 254—255° nach vorheriger Schwarzfärbung. Das Kondensationsprod. liefert beim Kochen mit Salzsäure u. A. das Chlorhydrat des β -Phenyläthylglycins. Die Base C₁₀H₁₉O₂N = C₆H₅·CH₂·CH₂·NH·CH₂·COOH entsteht auch aus β -Phenyläthylamin und Chloressigsäure. Weiße Nadelchen aus 80%ig. A., F. 274—276°, sl. in Säuren und Alkalien. — C₁₀H₁₃O₂N, HCl. Weiße Blättchen, F. 243—244° bei schnellem Erhitzen. (LIEBIG'S Ann. 332. 369—77. 18/7. [29/5.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

K. Charitschkow, *Naphtensäure, ihre Derivate und deren Anwendung*. Die Naphtensäure wird in Form ihrer Kupfer- und Zinnsalze zur Holzkonservierung benutzt; Phenol-, Thymol- u. andere Derivate können als Antiseptica Anwendung finden. Das Säurechlorid der Naphtensäure hat einen sehr unangenehmen Geruch, ebenso das Amid. Wird dieses mit Br und KOH behandelt und der Dest. unterworfen, so erhält man das Amin, das in W. ll. ist u. ein dem Kaliumplatinchlorid ähnliches, feinkristallisiertes Platindoppelsalz gibt. Die Phenolester sind sirupartig, in W. etwas l. u. emulgierbar. Die Amine verhalten sich ähnlich denen der Coniin- u. Piperidinreihe. (Chem.-Ztg. 35. 731. 6/7. Tiflis.) BLOCH.

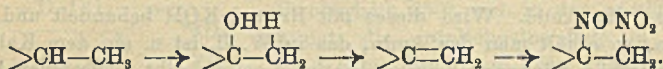
Peter Lipp, *Über Isocamphan*. Um neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Camphenfrage zu gewinnen, hat Vf. die Reduktion des Camphens zum gesättigten Grundkörper u. dessen Abbau untersucht. Hierzu mußte aber erst nachgewiesen werden, daß dem Reduktionsprod. tatsächlich noch das gleiche C-Skelett zukommt wie dem Ausgangsmaterial. Da nun aber Isomerisationen bei der Hydrogenisationsmethode von SABATIER und SENDERENS weniger zu befürchten waren und von WALLACH (Terpene u. Campher, Leipzig 1909, S. 568) erwiesen ist, daß Camphen beim Erhitzen allein erst bei 250—270° Veränderung erleidet, so wurde nach dieser Methode Camphen bei 190—200° reduziert. Aus technischem linksdrehendem Camphen wurden 2 isomere gesättigte KW-stoffe, C₁₀H₁₈, erhalten, von denen der eine flüssig, der andere (das Hauptprod.) fest war, F. 67°; beide waren inaktiv. Dagegen lieferte *Camphen aus Isoborneol* (inaktiv) nur ein *Isocamphan*, F. 61,5—63°. Wahrscheinlich ist das fl. Isocamphan ein Hydrierungsprod. des von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2750; C. 1907. II. 335) entdeckten Pinolens, das ein ständiger Begleiter des technischen Camphens zu sein scheint. Da bei der Reduktion nach SABATIER und SENDERENS die Gefahr der Umlagerung nicht vollkommen ausgeschlossen war, wurde die Reduktion von Camphen auch nach S. FOKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 607; C. 1907. II. 1324) ausgeführt, wobei das gleiche Isocamphan erhalten wurde wie bei der Methode von SABATIER u. SENDERENS, gleichgültig ob man von aktivem oder inaktivem Camphen ausgeht. Durch die Darst. von optisch-aktivem Isocamphan (siehe unten) ist die Asymmetrie seines Moleküls bewiesen. Schon dadurch unterscheidet es sich wesentlich von dem symmetrischen Grundkohlenwasserstoff der Campherreihe. Bei dem Versuch, Isocamphan durch Erhitzen mit HJ weiter zu hydrieren,



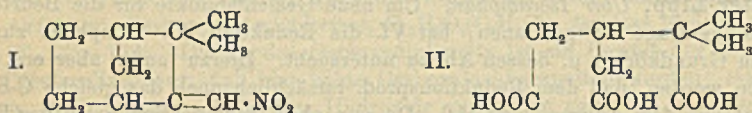
fand lediglich Isomerisation statt, und es wurde ein Gemisch fl. KW-stoffe erhalten, unter denen sich wahrscheinlich auch Benzolabkömmlinge befanden (vgl. ORLOFF,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 799, und MARKOWNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1214; C. 97. II. 195). Der oxydative Abbau des Isocamphans durch Behandlung mit KMnO_4 in Essigsäure führte zu einem Gemisch der stereoisomeren *Camphenilan- und Isocamphenilansäure*. Ihre B. über den Camphenilanaldehyd kann man sich wie in der obigen Formel denken.

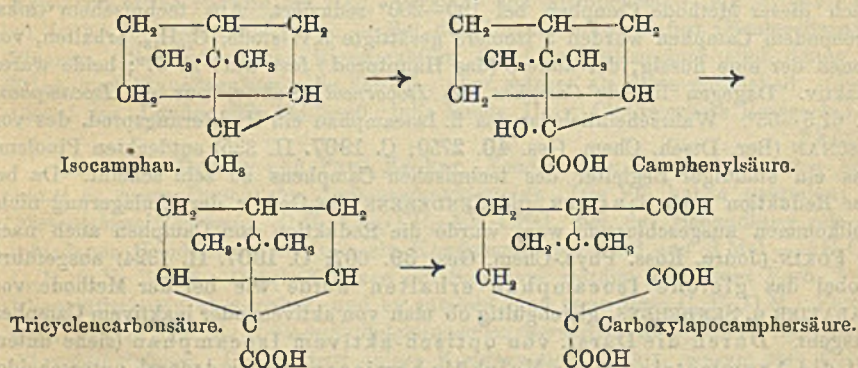
Die Oxydation mit HNO_3 lieferte fast die gleichen Oxydationsprodd., wie sie MARSH und GARDNER (Journ. Chem. Soc. London 69. 74; C. 96. I. 305) und JAGELKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1498; C. 99. II. 207) bei der Oxydation des Camphens erhalten haben. Es entstehen als neutrale Rk.-Prodd. *Camphenitrit*, *Camphenilnitrit* und *Camphenilon*. Die B. der N-haltigen Produkte erklärt sich wohl so, daß das dem Methyl benachbarte tertiäre H-Atom in OH verwandelt und dann H_2O abgespalten wird und die Reduktionsprodukte der HNO_3 sich anlagern:



Das isolierte Camphenilnitrit ist wahrscheinlich als ein ungesättigter Nitrokörper aufzufassen und deshalb richtiger Nitrocamphen zu benennen (I.). Durch Einwirkung von Laugen wurde daraus Camphenilon erhalten. Ferner



wurde als saures Prod. einer ohne Umlagerung erfolgten Oxydation *Isocamphoronsäure* (II.) isoliert, während die B. von *Carboxylapocamphersäure* unter Umlagerung erfolgt sein muß:



Damit kann die Einheitlichkeit des Camphens aus Isoborneol als bewiesen gelten.

Experimenteller Teil. Ein aus Pinenhydrochlorid dargestelltes technisches Camphen wurde durch Umkrystallisieren aus verd. A. gereinigt, Kp_{724} 155,3—155,5°; F. 45° (korr.). Das chlorfreie Prod. wird durch Behandlung mit Na nicht verändert. $[\alpha]_D^{22} = -18,94^\circ$ (10%ig. alkoh. Lsg.). Zur Reduktion nach SABATIER und SENDERENS wurde das Camphen auf 160—170° vorgewärmt und dreimal bei 190 bis 200° im H-Strom über (bei 280—320° reduziertes) Ni, das auf Bimssteinstückchen verteilt war, geleitet. Das zum Teil fl. Rk.-Prod., Kp_{716} 163,5—164,5 (korr.), F. 34 bis 36°, zeigte eine einheitliche Zus., $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Das durch Abpressen erhaltene fl.

Isocamphen, $C_{10}H_{18}$, bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl, das noch von dem festen Prod. gelöst enthält; Kp. 160—162°; D_4^{20} , 0,8524; $n_D^{20} = 1,45733$; $[\alpha]_D^{10} = +1,15'$ (in 10% iger methylalkoholischer Lösung). Das feste *Isocamphan* wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Krystalle (ähnlich NH_4Cl) F. 67° (korr.); optisch-inaktiv; sl. in Alkohol, Bzl., Essigester, Aceton und Lg., l. in Methylalkohol. Die Reduktion wurde mit reinstem Camphen, F. 50° (korr.), Kp.₇₁₂ 156,3—156,7° (korr.), optisch-inaktiv, wiederholt, wobei dasselbe feste *Isocamphan* erhalten wurde, das nur Spuren eines Öls enthielt. F. 61,5—63° (korr.), Kp.₇₀₉ 164,5° (korr.), D_4^{20} , 0,82757. Zur Reduktion nach FOKIN wurde *inaktives Camphen*, F. 48—50° in Ä. bei Ggw. von Platinmohr (vgl. O. LOEW, Ber. Dtsch Chem. Ges. 23. 289; C. 90. I. 577) unter Rühren 12 Stdn. mit H gesättigt. Das feste Rk.-Prod. zeigte F. 63 bis 64,5° (korr.), Kp.₇₁₃ 164°. Reduziert man *l-Camphen*, $[\alpha]_D^{10} = -80,7'$; F. 44 bis 44,5°, nach FOKIN, so erhält man *optisch-aktives Isocamphan*, Kp.₇₅₀ 166—166,5° (korr.), F. 62—63°, $[\alpha]_D^{22} = +8,68'$. Das racemische und das aktive feste *Isocamphan* bildet dem Camphen in Aussehen und Geruch ähnliche Krystalle, die sehr leicht flüchtig sind. Der Kp. liegt entgegen der Regel, daß der Kp. einer ungesättigten Verb. durch Einführung von H herabgedrückt wird, um 7° höher als der des Camphens. Mol.-Gew. 141,98. Die Best. der Mol.-Ref. und Dispersion ergab Werte, die auf einen gesättigten bicyclischen KW-stoff, $C_{10}H_{18}$, gut stimmen.

Entgegen der Angabe von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1256; C. 1901. II. 201) erwies sich das feste *Isocamphan* gegen die meisten Oxydationsmittel recht widerstandsfähig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 50% iger Essigsäure 2 Stdn. bei 100° wurde CO_2 abgespalten. Das Reaktionsprod. lieferte einen mit Wasserdampf flüchtigen Anteil, der sich als ein Gemisch von *Camphenilon*, *Semicarbazon*, weiße Blättchen, F. 218°, und *Camphenilanaldehyd*, *Semicarbazon*, farblose Blättchen, F. 195—202°, erwies. Das aus reinem *Camphenilanaldehyd* dargestellte *Semicarbazon* bildet farblose Täfelchen von rautenförmigem Umriß, F. 192° (unter Gasentw.). Die aus alkal. Lsg. nicht fl. Oxydationsprodd. lieferten ein Gemenge von *Camphenilansäure* und *Isocamphenilansäure*. Farblose Säulen, F. 89 und 95°. Aus der Mutterlauge Krystalle, F. 62—70°. Ca-Salze in k. W. leichter l. als in h. W. Zur Oxydation mit HNO_3 unter Druck wurde *Isocamphan* mit der doppelten Menge HNO_3 (D. 1,4) in 4 Etappen, jedesmal den Überdruck herauslassend, 8½ Stdn. auf 100° erhitzt. Die entweichenden Gase enthielten CO_2 . Das Reaktionsprod. wurde neutralisiert und mit Wasserdampf abgeblasen. Die nicht fl. Oxydationsprodd. enthielten ein Gemenge von SS., die sich nicht trennen ließen. Die fl. Anteile wurden fraktioniert. Die Fraktion Kp.₁₅ 54—135° lieferte *Camphenilon*; von 135—155° ging ein gelbes Öl über, das zum Teil erstarrte. Das feste Prod., Blättchen, F. 64—65°, erwies sich als *Camphenilnitrit*, während aus dem fl. Prod. *Camphenitrosit* neben etwas *Dehydroxycamphenilansäure* erhalten wurde. Bei der Oxydation mit der 5fachen Menge HNO_3 (D. 1,4) im offenen Kolben 12 Stdn. bei 100° schwamm auf der Oxydationsflüssigkeit ein gelbes Öl, das aus *Camphenilnitrit*, *Camphenitrosit*, *Camphenilon* und einer Ketonsäure bestand. Aus den in W. l. Oxydationsprodd. konnten *Isocamphoronsäure* und *Carboxylapocamphersäure* isoliert werden. (LIEBIGS Ann. 382. 265—305. 18/7. [8/5.] München. LAB. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

J. Aloy und V. Brustier, *Über die Katalyse des Borneols und die katalytische Reduktion des Camphers*. Borneol wird durch langsames Überleiten über fein verteiltes Cu zwischen 230 und 350° in Campher verwandelt. Bei 300° ist die Umwandlung eine quantitative. Bei 420° beginnt die B. von Terpenen. Kp. 155 bis 175°. Die Hydrierungsmethode von SABATIER u. SENDERENS in Ggw. von Ni ist beim Campher nicht anwendbar, dagegen gelingt bei 180—200° die Umwandlung

des *Campheroxims* in Amine, unter welchen das *Dibornylamin* vorherrscht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 733—35. 20/7.) DÜSTERBEHN.

B. Weißgerber, *Notiz über Benzylinden*. (Vgl. S. 206.) Über Synthese und Konstitution des Benzylindens hat bereits J. THIELE (LIEBIGS Ann. 347. 250; C. 1906. II. 954) bemerkenswerte Angaben gemacht. Das hier beschriebene Benzylinden vom Kp.₁₁ ca. 150° krystallisiert in Eiswasser, wenn zur Darst. reines Inden verwendet wurde; es bildet aus A. derbe Tafeln oder Prismen vom F. 33—34°. Der Anschauung THIELES über die Konstitution des Benzylindens schließt sich Vf. an. Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei der Indencarbonsäure und deren Estern anzunehmen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2216. 22/7. [6/7.]) JOST.

Pierre Breteau, *Reduktionsmethoden in Gegenwart von fein verteiltem Palladium*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 729—32. 20/7. — C. 1911. I. 651.) DÜSTERB.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Oxyindazole. IV. Darstellung der Oxyindazole aus den nicht substituierten Azo- oder Hydrazosäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1135; C. 1910. I. 539, sowie S. 29, 289 u. 450.) Wie die Benzolazo-o-benzoesäure läßt sich auch die p-Chlorbenzolazobenzoesäure in ein homogenes Dichloroxyindazol überführen. Ebenso gelingt es, die monocarboxylierten Hydrazosäuren in die korrespondierenden Oxyindazole zu verwandeln. Diese Hydrazosäuren erhält man leicht durch Reduktion der Azosäuren mittels Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg.; die Benzolazodichlorbenzoesäure bildet zwar bei dieser Behandlung vorübergehend ebenfalls eine Hydrazoverb., die indessen ziemlich rasch in Dichloroxyindazol übergeht. Der Übergang der Hydrazosäuren in die Oxyindazole besteht demnach in einer einfachen Wasserspaltung und vollzieht sich um so leichter, je mehr Halogenatome im carboxylierten Kern enthalten sind. Der Übergang der Azokörper in die Oxyindazole (durch PCl_5 , SOCl_2 , CH_3COCl etc.) dürfte sich daher unter intermediärer B. einer chlorierten Hydrazosäure vollziehen.

Läßt man zu einem Gemisch von 125 g PCl_5 und 300 g Chlf. bei -10 bis -15° eine Lsg. von 135 g Benzolazo-o-benzoesäure in 500 g Chlf. zufließen, so erhält man außer einigen Nebenprodd. ein Gemisch von 2 Chloroxyindazolen. Erhitzt man das Ganze zur Entfernung der Nebenprodd. mit etwa 200 cem 10%-ig. Natronlauge auf dem Wasserbade, filtriert, versetzt das Filtrat in der Hitze mit einem geringen Überschuß von NaOCl und filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab, so erhält man beim Ansäuern des Filtrats ein Gemisch der beiden 3- u. 5-Chlorbenzolazobenzoesäuren, welches bei nochmaliger Behandlung mit PCl_5 nahezu quantitativ in Dichlor-3,5-oxy-7-phenylindazol vom F. 186—187° übergeht. — In analoger Weise wird die p-Chlorbenzolazo-o-benzoesäure in Dichlor-3,5-oxy-7-p-chlorphenylindazol, weiße Nadeln, F. 209—210°, swl. in den organischen Lösungsmitteln, verwandelt, wobei man indessen wegen der Schwerlöslichkeit der S. das PCl_5 durch SOCl_2 ersetzt. — Mischt man eine Lsg. von 15 g Benzolhydrazobenzoesäure in 50 g Pyridin mit einem Gemisch von 10 g POCl_3 und 50 g Pyridin, so bildet sich Phenyloxyindazol vom F. 216°; Ausbeute 13 g. — In analoger Weise entsteht aus Benzolhydrazo-2-chlor-5-benzoesäure das Chlor-5-oxyphenylindazol vom F. 264 bis 265°. — Die Benzolazodichlor-3,5-benzoesäure geht, wie bereits oben erwähnt ist, bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg. direkt in Dichlor-3,5-oxy-7-phenylindazol vom F. 186—187° über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 735—39. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Freundler, *Über die Benzolazoxy-o-benzoesäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. I. 539.) Nachzutragen ist folgendes. Benzolazoxy-o-

benzoesäure, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, gelblichweiße Blättchen, F. 110–111°, swl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. Die Lsg. der S. in konz. H_2SO_4 färbt sich rasch dunkelrot. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 739–41. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über Dihydrochinaldinbasen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2702; C. 1908. II. 1257.) Die Angaben von DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 690; 33. 678; C. 98. I. 1192 u. 1900. I. 819) über die Dihydrochinaldinbasen sind aus der Literatur zu streichen; sein Dihydrochinaldin u. Dihydro-p-methylchinaldin sind anscheinend nichts weiter als etwas verunreinigtes Chinaldin, bezw. p-Methylchinaldin; auch bedürfen die Angaben über die Hydroglaukoninsäuren einer Nachprüfung. — Die im Nachfolgenden beschriebenen Dihydroverb. sind alle bimolekular und nicht als Zwischenprodd. der Tetrahydrobasen anzusehen, da sie sich in diese nicht überführen lassen; dagegen sind sie zu den Ausgangsbasen zurückoxydierbar. Über ihre genauere Struktur ließ sich bisher nichts ermitteln, einerseits wegen der Bimolekularität, andererseits wegen der chemischen Indifferenz.

Experimenteller Teil. (Nach Verss. von Siegmund Schmeja.) *Dihydrochinaldin*, B. aus Chinaldin mit 10 Tln. konz. HCl, 10 Tln. W. u. überschüssigem Zn-Staub bei Siedtemp. neben etwas der Tetrahydroverb.; Krystalle, aus A. + W. oder aus Lg., F. 178° (vgl. auch l. c.); unl. in verd. HCl, langsam l. in konz. HCl, leichter beim Erwärmen. $C_{10}H_{11}N \cdot HCl$: Nadeln, bräunt sich von 210° ab, schm. gegen 250° (Zers.); dissoziiert mit W. ($C_{10}H_{11}N$) $_2$ H_2SO_4 : naphtholähnliche Blättchen, bräunt sich gegen 210°, zers. sich um 240°. — In geringer Menge wird die Dihydrobase schon bei längerem Stehen durch die Wrkg. des Luftsauerstoffs zu Chinaldin oxydiert, etwas stärker bei der Dest., wobei aber die Dihydrobase größtenteils unzers. gegen 330° übergeht. Auch durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge Cumol und 5 Tln. gelbem HgO oder noch glatter in Eg. mit Chromtrioxyd auf dem Wasserbade erfolgt die Oxydation zum Chinaldin. Dihydrochinaldin zeigt Neigung zur Kondensation mit Chloralhydrat, Formaldehyd, sowie Phthalsäureanhydrid; es gibt keine Nitroverb., mit JCH_3 bis 150° kein Additionsprod. und bleibt auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert. Mit 8 Tln. Pyridin und 2 Tln. Benzoylchlorid entsteht eine geringe Menge eines in Lg. swl. Prod. — In 6 Tln. Chlf. gibt es mit Br beim Erwärmen unter Entw. von HBr ein *Dibromdihydrochinaldin*, $C_{10}H_9NBr_2$; farblose Nadeln, aus sd. Toluol; swl. in anderen Lösungsmitteln; bei der Mol.-Gew.-Best. ergab sich für die Bzl.-Lsg. keine merkliche Siedepunktserhöhung, so daß die Verb. entweder polymerisiert ist, oder eine kolloidale Lsg. vorliegen muß; wird von alkoh. KOH auch bei längerem Kochen nicht angegriffen; ist auch gegen Reduktionsmittel sehr resistent, so daß das Br vielleicht in den Bzl.-Kern eingetreten ist; unl. in rauchender HCl; bei dem Vers. der Oxydation durch Erhitzen in Cumollsg. mit HgO bleibt es unverändert, doch steigt dabei der F. von 214° auf 242° (unter Dunkelfärbung), wohl infolge Wegoxydation einer geringen Verunreinigung; wird von CH_3J erst bei 160° tiefergreifend verändert. Ein Vers., die Substanz durch die folgende Synthese herzustellen, verlief negativ. — *o-Nitrocinnamylidibromidmethylketon*, $C_{10}H_9O_3NBr_2$, B. aus *o-Nitrocinnamylmethylketon* in Eg. mit Br; farblose Nadeln, aus A. + W. oder h. Lg., F. 102°; ll. in organischen Solvenzien. Gibt bei der Reduktion mit Zn-Staub und Eg. oder alkoh. wss. HCl bromfreies Chinaldin neben etwas Tetrahydrochinaldin.

o-Toluchinaldin gibt bei der Reduktion, wie oben, etwas Tetrahydrobase, und als Hauptprod. *o-Toludihydrochinaldin*, ($C_{11}H_{13}N$) $_2$; farblose Nadeln, aus absol. A., F. 216–217°; nur in Lg. wl.; besitzt keine basischen Eigenschaften; gibt bei der Oxydation mit HgO in Cumollsg. oder mit Essigsäure und Chromtrioxyd *o-Toluchinaldin*. Gibt in Chlf. oder Bzl. mit Br bei gewöhnlicher Temp. ein wl., nicht

umkrystallisierbares Prod., das 2 Br-Atome enthält und unscharf zwischen 240 u. 250° schm. In h. A. oder Eg. gibt die Verb. mit der doppelten Menge Br bis zur bleibenden Färbung beim Erhitzen unter Entw. von HBr *Tetrabrom-o-toluidihydrochinaldin*, $C_{11}H_9NBr_4$ (?), enthält vielleicht weniger H; schwefelgelbe, verwachsene Krystalle, aus CS_2 + Lg., F. 171—172°; wl., etwas besser in h. Bzl., Eg., CS_2 ; wird von alkoh. KOH nur sehr langsam angegriffen. In etwas verdünnter Lsg. entsteht bei der Bromierung ein *Tribromderivat*, $C_{11}H_9NBr_3$; aus A., F. 121—122°. — p-Toluchinaldin gibt bei der Reduktion neben etwas Tetrahydroverb. *p-Toluidihydrochinaldin*, $(C_{11}H_{13}N)_2$; F. 143°; ll. außer in Lg.; nur schwach basisch. $C_{11}H_{13}N \cdot HCl$: weiße Nadeln, bräunt sich gegen 205° u. schm. scharf bei weiterem Erhitzen. $C_{11}H_{13}N \cdot HBr$: Nadeln, bräunt sich gegen 215°; F. gegen 260°. $(C_{11}H_{13}N)_2H_2SO_4$: Blättchen, wird gegen 206° braun, schm. um 220° (Zers.). Läßt sich wie die o-Verb. zu p-Toluchinaldin oxydieren. Gibt in Chlf. mit Br ein swl. Prod., in h. Eg. vorwiegend ein *Tetrabromderivat*, $C_{11}H_9NBr_4$; schwach gelbliche Nadeln, aus Chlf. + Lg., F. 172°. — Bei der Reduktion von m-Toluchinaldin bildet sich die Tetrahydrobase anscheinend auch nicht in Spuren, die Dihydroverb. blieb amorph.

Bei der Reduktion von o-Methylchinolin entsteht *o-Toluidihydrochinolin*, $C_{10}H_{11}N$; F. 144°. $C_{10}H_{11}N \cdot HCl$: F. gegen 278°. Ist basischer als die Dihydrotoluchinaldine. Wird leicht durch HgO zurückoxydiert, dagegen nicht mittels Chromtrioxyd. — Aus p-Toluchinolin erhält man bei der Reduktion wie auch beim Chinolin, bei der Extraktion mit A. ein gelbes, höher schm. Prod., mit Methylalkohol ein farbloses Dihydroderivat, das von ca. 60—105° schm. und sich nicht weiter reinigen ließ; es ist dimolekular; es liegt also jedenfalls nicht ein teilweise höher polymerisiertes Präparat vor, sondern eine Isomerie in der Art der Reduktion oder der Verkettung zum Doppelmolekül; es läßt sich mit HgO , aber nicht mit Chromsäure zurückoxydieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2106—15. 22/7. [10/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.)

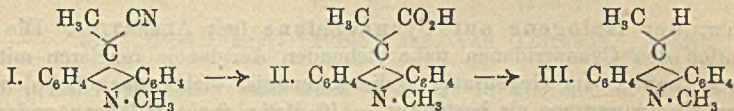
BUSCH.

Adolf Kaufmann und **Alberto Albertini**, *Über Cyancyclaminane. III.* (II. cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3776; C. 1909. II. 1751.) Experimentelles von A. ALBERTINI u. B. Widmer. *Methylacridin* wurde gereinigt über das N-Methylacridintartrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_4H_8O_6 \cdot 2H_2O$, welches seidenglänzende, grünliche Nadeln aus W. bildet; schm. bei 153—154° unter Gasentw. zu einer dunkelbraunen Fl. — Pikrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3 \cdot C_2H_5 \cdot OH$, grünlichgelbe Nadeln mit 1 Mol. A.; F. 213 bis 214°; über H_2SO_4 im Vakuum wird der A. langsam abgegeben. — Hg-Doppelsalz, $C_{14}H_{11}N \cdot 3HgCl_2$, gelbe Nadeln aus A.; F. 258°. — Jodmethylat, aus der Base u. Methyljodid im Rohr bei 100°; goldglänzende Blättchen, deren Staub die Atmungsorgane stark angreift; zers. sich von 200° an und schm. bei 235—245° (BERNTSEN 185°). — Dimethylsulfat addiert sich an Methylacridin schon bei 80°; aus der wss. Lsg. des Additionsprod. fällt durch $NaCl$ das *Chlormethylat*, $C_{14}H_{14}NCl \cdot 3H_2O$; gelbe, glitzernde Blättchen; F. unscharf ca. 200°; sl., in W. Gibt mit $PtCl_4$ -Lsg. einen gelben, krystallinischen Nd. vom F. 252—255°. — Pikrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$; braune Nadeln; verpufft bei 193—194°.

9,10-Dimethyl-9-cyanacridan (I), durch Einw. von KCN auf 9-Methylacridin-ohlormethylat in W. und Ausäthern des Cyanderivats in statu nascendi; Krystalle aus A.; F. 123°. — Die Verb. ist, wie alle übrigen Homologen dieser Reihe, sehr beständig; läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus A., Bzl., Chlf., Eg., selbst aus konz. HCl umkrystallisieren. — Pikrat, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, dunkelbraune Blättchen aus A.; schm. bei 138—139° zu einer dunkelbraunen Fl. In W. oder verd. A. dissoziiert es sofort in Pikrinsäure und das Nitril. — *N-Methyl-9-benzyl-9-cyanacridan*, $C_{22}H_{18}O_2$, aus dem Einwirkungsprod. von Dimethylsulfat u. Benzyl-

acridin und KCN; Nadeln aus A.; F. 125°; ll. in den gebräuchlichen organischen Mitteln. — Aus Mineralsäuren lassen sich die Cyanderivate im allgemeinen unverändert umkrystallisieren; bei höherer Temp. unter Druck werden unter HCN-Abspaltung die ursprünglichen quartären Salze regeneriert. Für die Überführung der Nitrile in die Carbonsäuren kommen also nur alkal. Verseifungsmittel in Betracht. — 10-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan wird weder bei tagelangem Erhitzen mit alkoh. oder wss. Kali, noch von Kalilauge unter Druck bei 140° angegriffen. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali im Rohr auf 130—140° entsteht 10-Methyl-9-phenylacridan (BERTHSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1816); Nadeln aus Lg.; F. 105°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Eg. Letztere Lsg. ist gelb, die anderen farblos. In w. Mineralsäuren löst sich die Substanz leicht mit gelber Farbe und der charakteristischen grünen Fluorescenz der Acridiniumsalze. Bei der B. des Prod. hat statt einer Verseifung der Nitrilgruppe eine Abspaltung von HCN und Reduktion stattgefunden, analog der B. von Triphenylmethan und HCN aus dem Triphenylessigsäurenitril.

Aus 9,10-Dimethyl-9-cyanacridan dagegen läßt sich durch Verseifung der Nitrilgruppe durch Erhitzen mit alkoh. KOH im Rohr auf 160—170° die Carbonsäure gewinnen. Die 9,10-Dimethylacridancarbonsäure-9 (II.) bildet Würfel aus Bzl. beim Verdunsten; glitzernde Blättchen aus verd. A.; beginnt bei 130° sich zu schwärzen, F. 160° unter stürmischer CO₂-Entw.; sl. in A., Bzl., Chlf., Lg., Ä.; schwerer l. in h. W. (mit blauer Fluorescenz). — Die S. spaltet bereits bei längerem Erhitzen mit W. CO₂ ab unter B. von 9,10-Dimethylacridan (III.), welches auch bei der Ver-

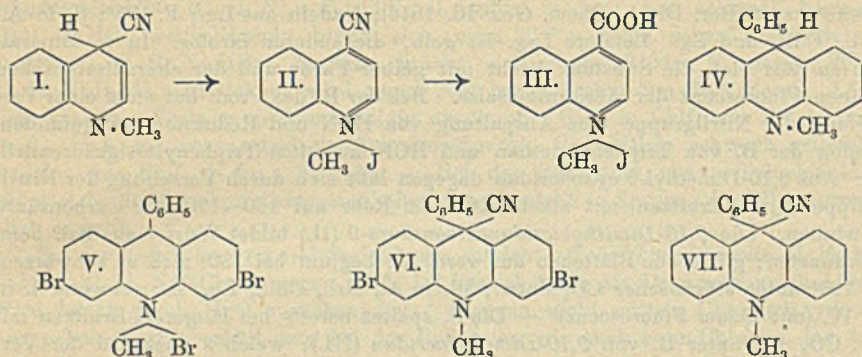


seifung als Hauptprod. entsteht und sich infolge seiner Unlöslichkeit in der verd. alkoh. KOH leicht abtrennen läßt; gelbliche, lanzettförmige Blättchen aus A.; F. 137° (FREUND, BODE: 135—140°); ll. in den meisten organischen Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2052—58. 22/7. [26/6.] Genf. Univ.-Lab.) JOST.

Adolf Kaufmann und Robert Widmer, Über Cyancyclaminane. IV. Synthese von Cinchoninsäuren. (Vgl. KAUFMANN, ALBERTINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3776; C. 1909. II. 1751.) Daß den N-Alkylcyanchinolanen die Struktur von Dihydrocinchoninsäurenitrilen zuzusprechen ist, geht aus folgenden Verss. hervor. Durch Oxydation von N-Methyl-4-cyanchinolan (I.) mit alkoh. Jodlsg. erhält man das Jodmethylat des γ -Cyanchinolins (II.), welches durch Verseifung in das Jodmethylat der Cinchoninsäure (III.) übergeht. — Beide Jodide geben durch Oxydation mit alkal. Ferricyanidlsg. die α -Chinolone. Das Cinchoninsäurejodmethylat bildet durch Einw. von feuchtem Silberoxyd N-Methyleinchoninsäurebetain. — Cyclaminone werden durch Dest. über Zinkstaub unter Abspaltung des Alkyls zur Cyclaminbase reduziert; Methylacridon liefert Acridin, Methyl- α -chinolon Chinolin und 4-Cyan-N-methyl-2-chinolon Cinchoninsäurenitril (einfacher Weg zum Aufbau von γ -substituierten Chinolinen).

(Experimentelles von A. Albertini und R. Widmer.) Additionsprod. von Chinolin u. Dimethylsulfat, aus den Komponenten in h. Bzl.; in der Kälte blättrigkrystallinisch erstarrende M.; sl. in W., unl. in Bzl.; wird in bekannter Weise zum Nitril verarbeitet. — Die Oxydation des N-Methyl-4-cyanchinolans (I.) zum Jodmethylat des 4-Cyanchinolins (II.) mit alkoh. Jodlsg. verläuft beinahe quantitativ, wenn man das gebildete HJ durch Na-Acetat oder -Carbonat unschädlich macht; rote Nadeln; färbt sich bei 130° dunkel und schm. bei 216° unter Zers.; ll. in A. und W.; unl. in Ä., Bzl. — Durch Einw. von alkal. Ferricyanidlösung entsteht

N-Methyl-4-cyan-2-chinolon vom F. 165° (l. c.). — Beim Erhitzen des Jodmethylats mit konz. HCl im Rohr auf 150° bildet sich das *Jodmethylat der Cinchoninsäure* (III.); gelbe Nadeln aus h. W.; F. ziemlich scharf bei 230° unter Zers. — Pikrat, Nadeln aus h. W.; F. 228°. — Das Jodmethylat geht durch alkal. Ferricyanidlsg. leicht in *N*-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäure über. — Erhitzt man γ -Cyanchinolin-jodmethylat im CO₂-Strom auf 210–220°, so destilliert zuerst Jodmethyl ab; hierauf sublimiert *Cyanchinolin*, C₁₀H₈N₂, über; lange, farblose Nadeln; F. 95°; all. in den gewöhnlichen organischen Mitteln.



Einw. der Halogene auf Cyanacridane (mit ALBERTINI). Die in der Konstitution den Cyanacridanen nahe stehenden Acridanole reagieren mit Halogenen sehr heftig. Im Gegensatz zu diesen erweist sich jedoch bei den Cyanacridanen die Cyangruppe als beständig. — 10-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan (VII.) wird in Chlf.-Lsg. von Jod überhaupt nicht angegriffen; Brom dagegen reagiert sehr heftig, indem 2 H-Atome durch Br ersetzt werden. Das so entstehende 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-3,6-dibromacridan (VI.), bildet weiße Würfelchen aus Bzl.; F. 208–209°; ll in A. und Bzl.; weniger l. in Lg.; unl. in W. — *Methylphenylacridan* (IV.) (s. vorstehendes Ref.) ist in Chlf.-Lsg. ebenfalls äußerst leicht zu bromieren; dabei entsteht das *Brommethylat des Dibromphenylacridins*, C₂₀H₁₄NBr₃ (V.); orangegelbe Nadeln aus verd. A.; F. 274° unter Zers.; l. in W. und A.; unl. in Bzl. und Ä. Die Lsg. in A. ist gelb und fluoresciert grün. Durch Kochen mit Kaliumcyanidlsg. liefert das Brommethylat obiges 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-3,6-dibromacridan (VI.). — *Äthyläther des 9-Phenyl-10-methyl-3,6-dibromacridanols*, C₂₃H₁₉ONBr₂, aus dem Brommethylat des Phenylidibromacridins durch alkoh. KOH; gelbliche Nadelchen aus A.; wird bei 170° violett und schm. unter Zers. bei 192–195°. — Durch Bromierung von 9,10-Dimethyl-9-cyanacridan erhält man 9,10-Dimethyl-9-cyan-3,6-dibromacridan, C₁₆H₁₃N₂Br₂; stark lichtbrechende Würfel aus Bzl.; schwärzt sich bei 220°; F. 228°; ll. in A. u. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2058–65. 22/7. [26/6.] Genf. Univ.-Lab.) JOST.

E. Rimbach u. H. Volk, *Polarimetrische Aviditätsbestimmungen an schwachen Basen in nichtwässriger Lösung*. Als Maß der „chemischen Stärke“ einer Säure oder Base wird der Grad der Dissoziation in W. angesehen. In andern Lösungsmitteln versagt das Mittel, weil sie zu wenig dissoziieren. In solchen Fällen kann man den Grad bestimmen, in dem eine zur vollständigen Sättigung ungenügende Menge einer Base (bezw. S.) auf zwei bei der Neutralisation konkurrierende SS. (bezw. Basen) sich verteilt. Erstmals hat JEALLET (Transact. of the Irish Akad. 25. 375, OSTWALD's Klassiker Nr. 163) eine solche Umsetzung in nicht wss., alkoh. Lsg. untersucht, indem er zur Ermittlung des Teilungsverhältnisses den Umstand

benutzte, daß in alkoh. Lsg. die Drehung der freien Alkaloide eine wesentlich andere ist als die ihrer Salze. Diesem Untersuchungsprinzip, das später nur noch einmal von SKRAUP angewendet wurde, sind Vff. bei ihren Arbeiten gefolgt.

Als aktive Basen kamen zunächst nur in Betracht *Brucin* und *Cinchonidin*, als Lösungsmittel Äthyl u. Methylalkohol. Es wurde der Einfluß des Lösungsmittels und die gegenseitigen Drehungsbeeinflussungen beider aktiver Substanzen untersucht, dann die Wirkung eines Zusatzes freier inaktiver Basen *Methylamin*, *Trimethylamin*, *Diisoamylamin*, *Ammoniak*, *Dibenzylamin* in Äthylalkohol, *Ammoniak*, *Äthylamin*, *Tripropylamin* in Methylalkohol auf Cinchonidin, und die Wrkg. eines Zusatzes von Nitraten inaktiver Basen, *Ammoniumnitrat*, *Benzylaminnitrat*, *Phenylhydrazinnitrat* in Äthylalkohol und Ammoniumnitrat in Methylalkohol auf Cinchonidinnitrat bestimmt. Der Einfluß der freien inaktiven Basen ist gering; er liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Vers.; der Einfluß der inaktiven Nitrate ist verhältnismäßig sehr hoch, ist aber für äquivalente Mengen aller Nitrate gleich. Der Einfluß freier inaktiver Base auf Cinchonidinnitrat läßt sich experimentell nicht bestimmen, wird aber ebenso groß angenommen wie der Einfluß des Nitrats.

Alle weiteren Verss. wurden nun so angeordnet, daß stets auf 1 Mol. neutrales Cinchonidinnitrat eine in den einzelnen Fällen wechselnde Menge der inaktiven Base wirkte. Es wurde jeweils die Gleichgewichtskonstante K berechnet. Für den Fall, daß sämtliche Stoffe mit der Anfangskonzentration 1 sich zum Gleichgewicht umsetzen, wird die allgemeine Gleichgewichtsformel zu $\frac{x^2}{(1-x)^2} = K$, u. es drückt

$\sqrt{K} = \frac{x}{1-x}$ das „Zersetzungsverhältnis“ aus, von THOMSON „Avidität“, von

OSTWALD „relative Affinität“ bezeichnet. \sqrt{K} ist in äthylalkoh. Lsg. für *Ammoniak* 4,32, *Methylamin* 11,66, *Dimethylamin* 7,21, *Trimethylamin* 1,11, *Äthylamin* 15,35, *Diäthylamin* 10,77, *Triäthylamin* 3,26, *Isopropylamin* 13,08, *Diisopropylamin* 8,89, *Triisopropylamin* 1,97, *Isobutylamin* 8,78, *Diisobutylamin* 4,51, *Isoamylamin* 12,33, *Diisoamylamin* 9,75, *Triisoamylamin* 1,83, *Benzylamin* 4,29, *Dibenzylamin* 1,14, *Methylbenzylamin* 3,10, *Allylamin* 5,04, *Piperidin* 9,33; in methylalkoh. Lsg. für *Ammoniak* 4,50, *Äthylamin* 13,93, *Triäthylamin* 3,83, *Tripropylamin* 2,69, *Benzylamin* 3,81, *Dibenzylamin* 0,99, *Tribenzylamin* 0,032.

Die schwächste der aufgeführten Basen verdrängt das Cinchonidin aus seinem Nitrat zu ca. 50%, die stärkste zu ca. 94%. Die aus den BREDIGSchen Affinitätsmessungen in wss. Lsg. bekannten Beziehungen zwischen Stärke der Basen und ihrer Konstitution gelangen auch hier prägnant zum Ausdruck, und es können die Messungen der Vff. in dieser Hinsicht als experimentelle Bestätigung des von ARRHENIUS theoretisch abgeleiteten Salzes gelten, wonach die Aviditäten zweier SS. oder Basen sich sehr nahe verhalten wie ihre Dissoziationsgrade. An einer Stelle unterscheiden sich die Ergebnisse der vorliegenden Unterss. wesentlich von denen BREDIGS. In äthylalkoh. Lsg. wird eine Base um so schwächer, je mehr Alkyle in sie eintreten, während in wss. Lsg. das disubstituierte Derivat als die stärkste Base auftritt. Dadurch erhält die WALKERSche Erklärung dieser Erscheinung in wss. Lsg. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 600; C. 1907. I. 410) eine Stütze, wonach die Gleichgewichtskonstante zwischen dem nichtdissoziierten Hydroxyd u. seinen Ionen hier als eine Funktion der eigentlichen Dissoziationskonstanten und der Konstanten eines gleichzeitig bestehenden Hydratationsgleichgewichts angesehen wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 385—410. 15/8. [2/6.] Bonn a. Rh. Chem. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

Charles Kenneth Tinkler, *Die Konstitution des Berberins*. Da die Absorption von Berberinsalzen durch Zusatz von Alkali zunächst nicht verändert wird, müssen

Berberiniumhydroxyd und die Salze des Berberins dieselbe Konstitution (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 97. 321; C. 1910. I. 1361) haben; überschüssiges Alkali verwandelt das Hydroxyd in die Carbinolform des Berberins, denn die nun bestehende Absorption ist der des *Methylidihydroberberins* sehr ähnlich. Ein Sulfid der Carbinolform scheint der Absorption nach nicht zu existieren. Das Cyanid des Berberins zeigt in Chlf. ein Spektrum, nach dem es als *Cyandihydroberberin* anzusprechen ist; in W. oder A. zeigt das Cyanid die Absorption der Berberinsalze, was in W. auf Hydrolyse, in A. auf Umwandlung in das wahre Cyanid zurückzuführen ist; überschüssiges KCN verwandelt die Absorption der alkoh. Lsg. in die des Methylidihydroberberins. Alle Lsgg. mit der Absorption des Methylidihydroberberins fluorescieren. Freies Berberin absorbiert in Chlf., A. oder W. wie seine Salze, es dürfte also auch im festen Zustande die Konstitution einer Ammoniumbase haben. Die Auffassung des *Berberinals* als eines Aldehyds (vgl. hierzu KAUFMANN, STRÜBIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 680; C. 1911. I. 1138) wird durch sein optisches Verhalten nicht bestätigt, wonach ihm vielmehr die Carbinolformel zukommt, so daß es zweckmäßig als *Berberinol* zu bezeichnen wäre. Durch W. oder A. wird Berberinol in Berberiniumhydroxyd verwandelt. Da die bei der Zers. von Berberinal durch konz. NaOH entstehende Lsg. die Absorption des Methylidihydroberberins zeigt, die ganz verschieden von der des Tetrahydroberberins ist, so kann die von FALTIS (Monatshefte f. Chemie 31. 565; C. 1910. II. 888) gegebene Deutung dieser Rk. nicht richtig sein, sondern allein die von GADAMER. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1340—47. Juli. Birmingham. Univ.) FRANZ.

E. Wechsler, Zur Technik der Phosphorwolframsäurefällungen. Die Löslichkeit der verschiedenen Phosphorwolframate in Acetonwasser (vgl. KOSSEL, WEISS, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 165; C. 1910. II. 1483) ist eine sehr verschiedene. Vf. führte Löslichkeitsbest. in der Weise aus, daß gewogene Mengen der über H_2SO_4 getrockneten Phosphorwolframsäurefällungen mit einer abgemessenen Menge des Lösungsmittels (4 Volumina Aceton auf 3 Volumina W.) 1 Stde. (bei den Diaminosäuren nur $\frac{1}{4}$ Stde.) geschüttelt wurden. Es wurden folgende Löslichkeiten in % gefunden:

Protalbumose . . .	0,67	d-Arginin . . .	120—130	Guanidin	22,80
„ *	6,76	dl-Arginin . . .	120—130	Kreatinin	13,34
Deuteroalbumose*	2,94	l-Histidin . . .	160	Guanin*	7,21
Heteroalbumose*	2,24	d-Lysin	140	Adenin*	10,50

Die mit * bezeichneten Phosphorwolframsäurefällungen waren in Ggw. von S. gefällt, alle anderen aus wss. Lsg. ohne Säurezusatz. — N-Bestst. beim *Phosphorwolframat des Arginins* ergaben Zahlen, die mit denen von GULEWITSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 27. 178; C. 99. II. 121) übereinstimmten, also der Formel $(C_6H_{14}N_4O_2)_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 24WO_3 + 10H_2O$ entsprechen. Für das *Phosphorwolframat des Histidins* ergaben sich WO_3 - u. N-Werte, die einer analogen Zus., aber ohne Kristallwasser $(C_6H_7N_3O_2)_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 24WO_3$ entsprechen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 138—43. 14/4. [31/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) KEMPE.

Physiologische Chemie.

Clemens Grimme, Über fette Coniferenöle. Botanische Beschreibung der Stammpflanzen und der zur Ölgewinnung benutzten Samen, Angaben über Heimat und Vorkommen. 1. *Kiefern Samenöl*. Zu 32,1% in den Samen von *Pinus silvestris* L. Sehr viscos, bräunlichgelb, stark trocknend, mit terpentinarartigem, aromatischem Geruch und Geschmack. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind flüssig

u. braun gefärbt. — 2. *Zwergkiefern*samenöl. Zu 29,6% in den Samen von *Pinus montana* Mill. Gelb gefärbt, dickflüssig, bei auffallendem Lichte grün opaleszierend, stark trocknend, mit aromatischem, terpenartigem Geruch und Geschmack. Die Fettsäuren sind flüssig, Farbe braun. — 3. *Zirbelkiefern*samenöl. Die Samen von *Pinus Cembra* L. enthalten 35,7% gelbes, sehr viscoses, stark trocknendes Öl mit aromatischem Geruch und angenehm süßlichem Geschmack. Die gelben Fettsäuren sind flüssig. — 4. *Tannensamen*öl. Die Samen von *Pinus Picea* L. liefern bei der Extraktion mit Ä. 32,8% glänzend klares, braungelbes, stark trocknendes Öl mit aromatischem Geruch und Geschmack. Die Fettsäuren sind tiefdunkelbraun und flüssig. — 5. *Fichtensamen*öl. Zu 31,6% in den Samen von *Pinus Abies* L. Goldgelb, stark trocknend, mit aromatischem Geruch und Geschmack. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind flüssig. — 6. *Piniensamen*öl. Durch Ätherextraktion zu 21,8% erhalten aus den Samen von *Pinus Pinea* L. Dickflüssig, braun gefärbt, stark trocknend, mit angenehmem Geruch und Geschmack. Die hellbraunen Fettsäuren sind flüssig. — 7. *Öl aus den Samen der Gerards Fichte*. Die Samen von *Pinus Gerardiana* Wall. (in Indien Neja nuts genannt) enthalten 30,7% grünlichgelbes, sehr viscoses, stark trocknendes, aromatisch riechendes und angenehm schmeckendes Öl. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind flüssig und von brauner Färbung. — 8. *Cypressensamen*öl. Zu 10,8% in den Samen von

Physikalische und chemische Konstanten der Öle.

Öl Nr.	D. ¹⁵	E.	Brechungsindex (35°)	S.-Z.	berechnet als freie Ölsäure %	V.-Z.	E.-Z.	Jodzahl (WIJS)	Fettsäuren %	Glycerin %	Unverseifbares %
1.	0,9326	-28—29°	1,4704	0,8	0,42	189,8	189,0	147,1	91,48	10,32	2,06
2.	0,9318	-25—26°	1,4698	0,8	0,42	189,6	188,8	145,7	91,34	10,32	2,18
3.	0,9316	-20—21°	1,4710	0,3	0,18	188,0	187,7	156,3	92,26	10,25	0,92
4.	0,9268	-25—26°	1,4879	5,2	2,75	190,5	185,3	120,9	89,75	10,36	3,43
5.	0,9312	-26°	1,4742	0,9	0,5	192,0	191,1	120,5	92,51	10,44	1,53
6.	0,9326	-22°	1,4685	4,2	2,2	192,6	188,4	120,9	91,52	10,28	1,62
7.	0,9307	-17°	1,4679	1,6	0,9	191,3	189,7	118,3	91,46	10,36	1,64
8.	0,9320	-4°	1,4857	2,3	1,2	188,6	184,3	135,1	91,58	10,30	2,06
9.	0,9298	-8°	1,4795	2,1	1,1	186,7	184,6	154,8	89,90	10,32	3,22

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren.

Fettsäure Nr.	F.	E.	Brechungsindex (40°)	Neutralisationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	-4°	-7—8°	1,4626	191,3	153,6	293,3
2.	+0°	-4°	1,4634	191,2	150,5	293,4
3.	-9°	-11°	1,4607	189,0	158,0	296,8
4.	-11—13°	-15—16°	1,4895	192,1	121,6	298,8
5.	-12—16°	-17—19°	1,4672	190,4	121,8	301,5
6.	-15—16°	-19°	1,4636	194,3	120,8	288,7
7.	+0°	-3°	1,4613	196,7	125,0	285,2
8.	+5°	1°	1,4795	193,0	142,1	290,7
9.	-3°	-7—8°	1,4736	185,7	155,7	302,1

Cupressus sempervirens L. var. *horizontalis* Mill. Grün, bei Zimmertemp. durch krystallinische Ausscheidungen trübe, stark trocknend mit spez. aromatischem Geruch und Geschmack. Die braunen Fettsäuren zeigen stark krystallinische Ausscheidungen. — 9. *Lebensbaumsamen*öl. Zu 15,0% in den Samen von *Thuja*

occidentalis L. Grün, dicklich, stark trocknend. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind flüchtig. (Chem.-Ztg. 35. 925—26. 24/8. Hamburg. Lab. für Warenkunde der Botan. Staatsinstitute.) GRIMME.

Joannes Politis, *Über die speziellen Zellkörper, die die Anthocyane bilden.* Vorläufige Mitteilung. Vf. ist bei seinen Unterss. zu folgenden Ergebnissen gelangt: *Anthocyan* ist autochton; es bildet sich nicht in den gewöhnlichen Vakuolen, noch aus vorhandenen im Zellsaft gelösten Substanzen, sondern entsteht in einem besonderen, vom Vf. *Cyanoplast* genannten Organ. Dieses Cyanoplast entsteht aus dem Protoplasma direkt durch Neubildung; es ist frei von Protein-substanzen und enthält eine in ihrer chemischen Natur noch nicht aufgeklärte Hülle, in der sich *Tanninsubstanzen* finden. Daher dürften solche Substanzen auch in den Anthocyanen anzunehmen sein. Gewisse, in der Hülle des Cyanoplasts vorhandene Stoffe verwandeln sich in besonderen Prozessen ebenfalls in Anthocyane. Äußere Umstände können diese Umwandlung in Anthocyane beeinträchtigen. Das Cyanoplast erlangt eine bestimmte Entw., degeneriert dann und sein Pigment verbreitet sich im menschlichen Körper. Die Farbe des Anthocyan ist rot, violett oder dunkelblau, wie überhaupt die Anthocyane untereinander verschieden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 823—34. 3/6. Pavia. Botan. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. de Plato, *Blausäure bei der Reifung von bitteren und süßen Mandeln.* Der Blausäuregehalt wurde in verschiedenen Wachstumsstadien bestimmt. Bei bitteren Mandeln geht der Gehalt an freier HCN mit der Reifung beständig zurück, der Gehalt an glucosidischer HCN steigt mit dem Wachstum der Cotyledonen. Bei süßen Mandeln verschwindet der Blausäuregehalt proportional dem Fortschritt der Reifung. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 449—58.) GRIMME.

St. Engel und H. Murschhauser, *Über die Zusammensetzung der Frauenmilch bei Nephritis.* Vf. untersuchten die Milch einer stillenden, nephritischen Frau. Fett-, Zucker-, Aschengehalt und Gesamt-N zeigten keine Abweichung von der Norm. Die Milchsecretion im ganzen war ungestört. Abweichungen von der Regel ergaben sich dagegen für die N-Verteilung in der Milch. Es zeigte sich, daß der Rest-N, also der N, der durch Eiweißfällungsmittel nicht niedergeschlagen wird, in der Milch ebenso wie im Blutserum stark vermehrt war. Er betrug im Blutserum 5,33—7,43% des Gesamt-N, in der Milch 27,19—32,88%. Es scheint also bei nephritischen stillenden Frauen die Brustdrüse als Excretionsorgan für harnfähige Substanzen zu dienen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 101—8. 14/7. [28/5.] Düsseldorf. Akademische Kinderklinik.) KEMPE.

St. Engel und H. Murschhauser, *Über den Einfluß des Harnstoffes auf das Blut und die Milch stillender Frauen.* Ausgehend von den Befunden der vorsteh. Arbeit prüften Vf., wie die Brustdrüse als Exkretionsorgan für Harnstoff zu funktionieren imstande sei. Sie untersuchten den Stickstoffgehalt und die Stickstoffverteilung im Blut und in der Milch von zwei stillenden Frauen, die an den Versuchstagen 15 g Harnstoff per os enthielten. Es zeigte sich, daß unter dem Einflusse der Harnstoffütterung der Rest-N im Blutserum absol. u. im Verhältnis zum Gesamt-N in die Höhe geht. Es verhalten sich also die Milchdrüsenzellen dem Harnstoff gegenüber nicht in dem Maße elektiv, wie sie es z. B. mit dem Eiweiß, Zucker und den Mineralbestandteilen tun. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 131—37. 14/7. [31/5.] Düsseldorf. Akad. Kinderklin.) KEMPE.

Robert Müller, *Die Milchdrüsensekretion jungfräulicher Kalbinnen.* Die Unters. des Sekretes ergab für (%): Käsestoff 0,30, Albumin 0,06, Fett 0,20, Asche 0,37,

Säuregrad 4,20. Eine derartige Milchdrüsenabsonderung scheint ein Beweis für besondere Veranlagung zur Milchbildung zu sein, sie deutet auf eine lebhaftere Tätigkeit der Eierstöcke, die in engstem Zusammenhange mit der Milchleistung steht. Das Rindern bei diesen Kalbinnen war so undeutlich, daß es fast nur an dem Zurückgehen dieser Sekretion in Erscheinung trat. Hieraus folgt ein praktisch verwertbarer Zusammenhang zwischen Eierstock und Milchdrüse; es sollte mehr als bisher auf die Entw. der Milchdrüsenanlage bei Kalbinnen geachtet werden u. die erste Zulassung möglichst nach völliger Ausbildung der Geschlechtsorgane bewirkt werden, wofür die Entw. der Milchdrüsenanlage unzweifelhaft einen Fingerzeig gibt. (Milch-Ztg. 40. 297. 29/7. Tetschen a. E. Versuchsstall d. landw. Akad. Tetschen-Liebwerd.) RÜHLE.

C. Kittsteiner, *Secretion, Kochsalzgehalt und Reaktion des Schweißes*. Der Kochsalzgehalt des Schweißes ist abhängig von der Secretionsgeschwindigkeit derart, daß er mit zunehmender Secretion zu-, mit abnehmender abnimmt. Wird die Secretion sehr profus, so nähert sich der NaCl-Gehalt einer Maximalgrenze (0,5%). Schweißtreibende Mittel üben keine direkte Einw. auf den NaCl-Gehalt aus. Bei systematischer NaCl-Zulage zur Nahrung nimmt der Schweiß an NaCl zu und umgekehrt. Unter den gleichmäßigsten Bedingungen ist der Salzgehalt wesentlichen Schwankungen unterworfen; diese Schwankungen laufen bei den einzelnen Körperteilen parallel. Unter den gleichmäßigen Bedingungen scheidet die Haut des Gesichtes den salzreichsten Schweiß ab, dann folgt der Arm und dann der Unterschenkel. Das ungefähre Verhältnis des NaCl-Gehaltes des betreffenden Schweißes ist bezw. 8 : 4 : 2. Die Berechnung der Schweißmenge aus den absoluten NaCl-Mengen auf der Haut gibt nur sehr ungefähre Anhaltspunkte.

Unter normalen Verhältnissen ist die Rk. des Schweißes sauer; die Acidität nimmt beim nachträglichen Erhitzen des Schweißes zu. Der Arm sondert den sauersten Schweiß ab, dann folgt das Gesicht u. dann der Unterschenkel. Muskel-tätigkeit, Vollbäder, schweißtreibende Mittel haben keinen direkten Einfluß auf die Acidität. (Arch. f. Hyg. 74. 275—305. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Theodor Panzer, *Beitrag zur Biochemie der Protozoen*. Vf. untersuchte den Inhalt von erkrankten Schwimmblasen des Seelachses (*Gadus virens*), der der Hauptsache nach aus verschiedenen Entwicklungsstadien einer Coccidienart, der *Goussia gadi*, bestand. Der frische Inhalt enthielt, 85,93% W., 14,07% feste Stoffe, 12,87% organische Stoffe, 1,25% N, 1,20% unorganische Stoffe. Das feuchte Material wurde nacheinander mit folgenden Lösungsmitteln extrahiert, mit A., mit Ä., mit W., mit verd. wss. NH₃, mit 0,1% ig. HCl, mit 0,1% Kalilauge u. mit sd. W. Es ergab sich folgendes: Das Fett von *Goussia gadi* zeichnet sich durch einen besonderen Reichtum an freien SS. und durch einen erheblichen Gehalt an Cholesterin aus, ein Teil des Cholesterins ist in Cholesterin-Fettsäureestern enthalten. Dieses Fett ähnelt in seiner Zus. dem Fette degenerierter menschlicher Organe. Molekulargewicht u. Jodzahl der freien Fettsäuren waren niedriger, als gewöhnlich für die in Fischfetten enthaltenen Fettsäuren gefunden wird. — Für die Kohlenhydrate führte die Unters. zu keinem positiven Ergebnis. Einige Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, daß hier Kohlenhydratalkohole die Rolle der Kohlenhydrate übernehmen. — Was die Eiweißstoffe betrifft, so scheinen bei den Protozoen einfachere Verhältnisse vorzuherrschen, als bei höheren Tieren, sowohl in der Zahl der vorkommenden Eiweißstoffe, als auch in deren Konstitution. Besonders fiel das Fehlen von S (wenigstens von bleischwärendem) auf. Es wurden gefunden: 1. ein phosphorfrees Glykoproteid, 2. eine leimgebende Substanz und ferner in den Sporen, die als in den genannten Lösungsmitteln unl. Rückstand

zurückblieben, 3. als Substanz der Kapsel ein schwefelfreies Keratin- oder elastin-ähnliches Albuminoid, 4. aus den Sporozoiten Albumosen. — Schleimstoffe kommen auch vor. — Der Chemismus der Protozoen scheint sich in manchen Punkten wesentlich von dem der Zellen höherer Tiere zu unterscheiden, so daß es nicht statthaft erscheint, Beobachtungen, welche an niederen Organismen gemacht worden sind, ohne weiteres auf die Zellen höherer Tiere zu übertragen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 109—27. 14/7. [29/5.])
KEMPE

James E. Hancock, *Betrachtungen über die Wirkung der Enzyme mit besonderer Berücksichtigung des Pepsins*. Ein zusammenfassendes Referat über Enzyme und ihre Wrkg., Optimum von Temp. und Konzentration, sowie die chem. Natur des Trägers der enzymatischen Wrkg. (Amer. Journ. Pharm. 83. 373—76. August.)
GRIMME.

E. Grafe und D. Graham, *Über die Anpassungsfähigkeit des tierischen Organismus an überreichliche Nahrungszufuhr*. (Nach Versuchen am Hunde.) Die Unters. der Vff. sollten nachweisen, ob eine Anpassung des tierischen Organismus an überreiche, aber an Eiweiß verhältnismäßig arme Nahrung ohne entsprechenden Ansatz möglich ist, und auf welche Weise dies event. zustande kommt. Es wurde ein Stoffwechselfersuch von 107 Tagen Dauer an einer jungen ausgewachsenen Hündin von 20 kg Normalgewicht vorgenommen. Die ganze Bilanz des Körpers wurde chemisch analysiert und calorimetrisch bestimmt, wozu alle 4—5 Tage Respirationsverss. kamen. In einer Überernährungsperiode von ca. 2 Monaten, in der im Durchschnitt täglich 210% des Minimalbedarfs als Nettocalorien dargereicht wurden, blieb das Körpergewicht mit geringen Schwankungen konstant. Es mußten die Verbrennungen im Körper weit über den Minimalbedarf, wie er am Ende einer vorherigen Hungerperiode festgestellt war, gestiegen sein. Da durch vielstündige Respirationsverss. gezeigt werden konnte, daß während der Überernährung die Calorienproduktion (30—36 Stdn. nach letzter Nahrungsaufnahme) im Nüchternzustande um 40% überstieg, so ist damit die Existenz einer Luxuskonsumption direkt bewiesen. Durch Respirationsversuche nach Nahrungsaufnahme konnte bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich gemacht werden, daß mit fortschreitender Intensität der Überernährung die Verbrennung der Nahrung eine zunehmend intensivere wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 1—67. 14/7. [4/5.] Heidelberg. Mediz. Klinik.)
KEMPE.

H. J. Hamburger, *Nährwert von Kartoffelsirup*. Durch Behandlung von Kartoffelsirup mit Pankreasextrakt und quantitative Best. der gebildeten Glucose ließ sich nachweisen, daß 100 g des untersuchten Kartoffelsirups den gleichen Nährwert besaßen wie 60—70 g Rohrzucker. (Chemisch Weekblad 9. 615—20. 12/8. Groningen.)
HENLE.

W. M. Hattrem und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil V. *Die Darmfäulnis bei reichlichem und mäßigem Wassergenuß während der Mahlzeiten*. (Forts. von RULON u. HAWK, Arch. of internal Medicine 7. 536; C. 1911. I. 1867.) Durch Best. des Indicangehaltes des Harns ließ sich feststellen, daß der Genuß reichlicher (1000 ccm) oder mäßiger (500 ccm) Wassermengen während der Mahlzeiten die Darmfäulnis bintanhält; reichliches Wassertrinken verursachte eine ausgesprochenere Abnahme der Fäulnisprozesse als mäßiges Wassertrinken. Bei reichlichem Wassertrinken erwies sich der Gehalt des Harns an Schwefelsäureestern als gesteigert. — Die Verringerung der Darmfäulnis unter dem Einfluß des Wassergenusses dürfte beruhen auf einer beschleunigten Resorption der Prodd. der

Eiweißverdauung und dem Übergang größerer Mengen von stark saurem Chymus in den Darm, wodurch die Tätigkeit der indolbildenden Bakterien beeinträchtigt wird. (Archives of internal Medicine 7. 610—23. Mai. Univ. of Illinois. Sep. v. Vff.)

HENLE.

N. Iwanow, *Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus*. Teil XVI, XVII, XVIII: *Über einige praktisch wichtige Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein)*. Bei diesen Verss. wurde die *Best. des Formaldehyds in der Luft* durch Absorption in W. u. jodometrisch vorgenommen. *Acetaldehyd* wurde *in der Luft des Versuchsraumes* bestimmt ebenfalls durch Absorption in W., Zusatz von titrierter Natriumsulfatlsg. (1 cem = 1 mg C_2H_4O) und Titrieren mit n. Jodlsg. Für die Absorption des Acroleins aus der Untersuchungsluft wurde 96%ig. A. benutzt. Die RIPPERSche Methode zur Aldehydbest. (Monatshefte f. Chemie 21. 1079; C. 1901. I. 477) läßt sich unter Abänderung auch für die *Best. des Acroleins* verwerten; auch hier muß $NaHSO_3$ statt $KHSO_3$ verwendet werden. Für die Titrierung darf die Konzentration zwischen 1:1000 und 100 000 schwanken u. die Acroleinmenge höchstens 100 mg betragen. Die titrierten Lsgg. von $NaHSO_3$ und Jod sollen so eingestellt sein, daß 1 cem von den Lsgg. gleich 1 mg Acrolein ist. Von der $NaHSO_3$ -Lsg. soll man etwa $1\frac{1}{2}$ mal so viel nehmen, als zur Sättigung des Acroleins nötig ist; diese Menge ist durch Vorverss. zu ermitteln. Nach dem Zumischen der nötigen Disulfitmenge soll das Gemisch mindestens 6 Stdn. im Dunkeln stehen bleiben; man setzt dann 1 cem 1%ig. Stärkekleister zu, titriert mit Jod, bis eine 15 Min. lang anhaltende Blaufärbung eintritt. Den Titer von $NaHSO_3$ bestimmt man mittels $K_2Cr_2O_7$ (1,541 g im l; 1 cem davon = 1 mg Acrolein).

Von den 3 untersuchten Aldehyden wirkt der Acetaldehyd am wenigsten stark und giftig; die Dosis von 0,5 mg pro l Luft hat auf das Tier selbst nach 7 Stdn. keine Wrkg.; bei 3—7 mg bedürfen die Tiere zur Erholung mehrere Tage. Diese Dosis wirkt etwas narkotisch. Die binnen 1—2 Stunden tödliche Dosis beträgt ca. 20 mg pro l Luft. Formaldehyd in Mengen von 0,25 mg pro l Luft und $3\frac{1}{2}$ Stdn. Einw. übt keinen dauernden Schaden auf die Tiere aus, bei 0,8 mg (4 Stdn.) tritt die Erholung erst nach einigen Tagen ein, 0,8—2 mg wirkt so ätzend auf die Lunge, daß sich Lungenödem, Hyperämie, Blutungen, Emphysem ausbilden; bei höheren Dosen bis ca. 6 mg (3 Stdn.) kommt zu der Ätzwrgk. auf die Lunge und Cornea die narkotische Wrkg. hinzu. Die rasch tödende Dosis beträgt 10 mg pro l Luft ($3\frac{1}{2}$ Stdn.). — Acrolein ruft schon bei der geringsten Menge (0,025 mg) Reizwrgk., Speichelsekretion, Nasensekretion, leichte Narkose hervor; nach Einw. von über 0,04 mg brauchen die Tiere mehrere Tage zu ihrer Erholung, bei 0,2 mg sind Lungenreizungserscheinungen unverkennbar, 1,5 mg ($2\frac{1}{4}$ Stdn.) führten 18 Stdn. nach Einatmung durch Lungenödem und -blutungen zum Tode, bei 1,98 mg tritt nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. der Tod ein. (Arch. f. Hyg. 74. 307—40. Petersburg. Hyg. Inst. der Univ. Würzburg.)

PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus*. (XVI—XXIII.) *Die gechlorten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, nebst Betrachtungen über die einphasische und zweiphasische Giftigkeit dieser Körper*. Unter Mitwirkung von Val. Behr, Würth, Quadflieg, Franz, Herrmann und Gundermann. Es wurden folgende Verb. geprüft: CCl_4 , $CHCl_3$, C_2Cl_5H , $C_2Cl_4H_2$, C_2Cl_4 , C_2Cl_3H , $C_2Cl_2H_2$. Unter „einphasischer Giftigkeit“ versteht Vf. die durch die Raschheit und Schwere der Symptome sich ergebende, unter der Voraussetzung, daß bloß eine bestimmte Konzentration der Dämpfe der Subst. zur Wrkg. kommt und keine weiteren offenen Behälter im Raume sind. Sie interessiert in der Mehrzahl der Fälle bei vorsich-

tigem u. verständigem Betrieb in größeren Räumen. — Die „zweiphasische Giftigkeit“ — Gefährlichkeit bei freier Verdunstung — wird bestimmt durch die Raschheit und Schwere der Symptome, die in einem kleinen Raume auftreten, wenn plötzlich ein Vorrat des giftigen, verdampfungsfähigen Körpers ausgegossen wird, resp. sich aus einem zerbrochenen App. ergießt. Kennt man die einphasische Giftigkeit, so kann man auch die zweiphasische annähernd beurteilen.

Weitaus am ungiftigsten erwies sich CCl_4 , am giftigsten $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ u. $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{H}_4$; Chlf. , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ und C_2Cl_4 stehen etwa dazwischen und sind sich untereinander entschieden ähnlicher, als dem CCl_4 und dem $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ u. $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{H}_4$. Chlf. ist giftiger als $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$. C_2Cl_4 und $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ stehen sich sehr nahe. Der Verlauf ihrer Giftkurve ist gradliniger als bei Chlf. und $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ — in kleinen Dosen scheinen sie giftiger, in großen ungiftiger als Chlf. und $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$.

Im Durchschnitt verhielt sich bei Katzen die mittlere akute Giftigkeit wie folgt: CCl_4 1, C_2Cl_4 1,6, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ 1,7, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ 1,7, Chlf. 2,2, $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{H}_4$ 6,2, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ 9,1. Die Methanderivv. sind harmloser als die Äthanverbb., die geprüften Äthylenverbb. stehen mit ihrer Giftigkeit in der Mitte. Mit der Zunahme an Chlor nimmt die Giftigkeit in den drei Reihen ab. Die Giftigkeit der verschiedenen Körper ist untereinander am ähnlichsten, wenn man als Maß derselben die Wrkg. des „Liegenbleibens“ nimmt, sie ist erheblich verschiedener, wenn man die leichte Narkose, noch etwas verschiedener, wenn man die schwere Narkose als Maßstab wählt.

Die zweiphasische Giftigkeit, wenn Vorräte der Fl. im Raume verdunsten können, hängt außer von der einphasischen relativen Giftigkeit von der Flüchtigkeit der Subst. und der Temp. ab. — Das offene Hantieren mit $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{H}_4$ und C_2Cl_4 ist (an der Narkose gemessen) sehr wenig gefährlich, etwa doppelt so bedenklich ist dasjenige mit $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$, 3—4 mal so schlimm $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ und CCl_4 , 10—12 mal so gefährlich Chlf. und $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$. Die Zahlen sind nur Näherungswerte, giltig etwa für mittlere Dosen. (Arch. f. Hyg. 74. 1—60. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROKAUER.

G. C. Mathison, *Der Einfluß der Kaliumsalze auf den Kreislauf und ihre Wirkung auf den glatten Muskel.* (Vgl. S. 377.) Um die Wrkg. der Kaliumsalze festzustellen, wurden an dekapierten u. an decerebrierten Katzen sowohl intravenöse (V. jugularis, femoralis) als intraarterielle (Arteria femoralis, Carotis) Injektionen von verschiedenen K-Salzen (meist isotonischen, $\frac{1}{7}$ molaren KCl-Lsgg., daneben KNO_3 , K-Lactat- und K-Acetatlsgg.) ausgeführt und gleichzeitig cardiometrische und plethysmographische Messungen vorgenommen. Ferner wurde die direkte Wrkg. auf Uterus u. Ösophag untersucht. Die intravenöse Injektion verursachte ein primäres Sinken des Blutdrucks, bei mäßiger Dosis (bis zu 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCl) von einem sekundären Anstieg gefolgt. Die Wrkg. ist eine Herzwrg. des K-Ions (vgl. Original). Eine Erholung hiervon ist möglich, namentlich bei gleichzeitigem Auswaschen mit n. Salzlsg. Intraarterielle Injektion weniger ccm $\frac{1}{7}$ molarer KCl-Lsg. verursacht ein sofortiges u. starkes Ansteigen des Blutdrucks, verursacht zum Teil durch Reizung der vasomotorischen Zentren, zum Teil durch eine direkte Wrkg. auf die Gefäßwand, denn ein beträchtlicher Anstieg erfolgt noch, wenn das Rückenmark durchschnitten, oder wenn die vasomotorischen Endigungen durch Ergotoxin gelähmt sind. Chlf. vermindert den Effekt hauptsächlich durch Lähmung der Zentren.

Die Skelettmuskelzentren des Rückenmarks werden durch K-Salze zuerst gereizt, dann bald gelähmt. In Konzentrationen von 0,05—0,6% wird auf Ösophaguspräparate, Katzen- u. Meerschweinchenuterus eine deutliche kontraktionserregende Wrkg. ausgeübt. (Journ. of Physiol. 42. 471—94. 15/7. London. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Carlo Casanova, *Wirkung des Jods im tierischen Organismus*. J wirkt vor allem in statu nascendi, dann aber auch elektrolytisch dissoziiert. Auf das Zentralnervensystem wirkt es nur als Anion. Die Wirkung ist um so intensiver, je mehr Halogen im Molekül der eingenommenen Verb. enthalten ist. (Boll. Chim. Farm. 50. 509—14. Juli.) GRIMME.

Sarvonat und Roubier, *Experimentelle Vergiftung durch Oxalsäure: Verteilung des Giftes in den verschiedenen Organen*. Ein 18 kg schwerer Hund erhielt innerhalb 14 Tagen 50,40 g Natriumoxalat und wurde alsdann getötet. Gefunden wurden im Blut (52 g) 0,93 mg, in der Leber (185 g) 18,41 mg, in beiden Lungen (163 g) 17,39 mg, in beiden Nieren (145 g) 32,92 mg, in den Nerven (12 g) 3 mg, im Gehirn (84 g) 22,69 mg Oxalsäure. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 256—58. 15/7. Lyon. Chem. Lab. d. Klinik d. Prof. TEISSIER.) DÜSTERBEHN.

F. Rogozinski, *Untersuchungen über das Glykogenbildungsvermögen des Glucosamins*. Die bereits früher (vgl. K. MEYER, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 134; C. 1907. I. 491) für das Säugetier (Kaninchen) bewiesene Nichtverwertbarkeit des Glucosamins wurde auch in Verss. am Huhn festgestellt, welches nach stomachaler Eingabe von 20 g Glucosaminchlorhydrat in Leber und Muskeln keinen abnormen Glykogengehalt aufwies. Auch für Hefezellen scheint das *Glucosamin* wertlos als Baustein höherer Kohlenhydrate. Während durch Hungern glykogenfrei gemachte Hefe in 1%ig. Traubenzuckerlsg. sofort alkoh. Gärung bewirkte und Glykogen bildete, zeigte sich in 1%ig. Lsgg. von Glucosamin und *Isoglucosamin* weder eine Gasentw., noch eine B. von Glykogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 211—13. [17/7.*]) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Wolfgang Weichardt, *Über Stoffwechselvorgänge von Parasiten und Saprophyten, sowie über deren praktisch verwertbare Unterschiede behufs Differenzierung*. Vf. stellte Verss. über die Frage an, worauf die das *Vibrionenwachstum* (*Cholera*, *Vibrio Metschnikoff* u. dgl.) fördernde Eigenschaft des Hämoglobins beruht. Es stellte sich heraus, daß nicht das Globin, der Eiweißbestandteil des Hämoglobins, sondern der Eisengehalt des Hämoglobins das Bakterienwachstum begünstigt. Globinfreies Hämatin zeigt die gleiche fördernde Kraft, wie das ganze Hämoglobin. Die Wachstumsbeförderung liegt im locker gebundenen O dieser Fe-haltigen Präparate. Vf. untersuchte ferner die Peptone in bezug auf ihre wachstumsfördernden Eigenschaften. Auf *Seidenpepton*-Gelatineplatten entwickelten sich weniger Keime (Typhus- u. Colikeime) als auf *Wittepepton*platten. Ein ähnliches Resultat lieferte Impfung von wss. Lsgg. dieser Peptone. Das einfacher gebaute *Seidenpepton* besitzt nicht die für das optimale Wachstum des Typhus- und Milzbrandbacillus nötige Vielheit der Eiweißbausteine; während es für die saprophytischen Colibacillen und den Anthracoides ein den höher molekularen Peptonen fast gleichwertiges Nährmittel ist. Das wss. *Dialysat von Wittepepton*, in dem wesentlich Calciumverb. vorhanden waren, hemmte das Wachstum besonders von parasitären Keimen; Dialysate gleicher Darst. aus *Pepton Chapoteaut* und *Pepton e carne MERCK* wiesen hemmende Wrkg. gegen diese Art von Keimen nicht auf, ebenso auch das *Pepton KÖNIG* (Leipzig). Das Auftreten von vor allem das Parasitenwachstum hemmenden, weniger hochmolekularen Eiweißabspaltungsprodd. faßt Vf. als Grund für das sich allmähliche Mindern und Aufhören jeglichen Wachstums, namentlich der Parasiten, auf.

Das Wachstum läßt sich in flüssigen, durchsichtigen Nährböden gut mittels des Polarisationsapparats verfolgen. Bekanntlich drehen Substanzen mit asymmetrischen C-Atomen die Ebene des polarisierten Lichtes. Wirken nun auf eine linksdrehende Nährbodenlsg. Bakterienenzyme ein, so findet eine Drehungsänderung statt, die kurvenmäßig festgestellt werden kann. Als sehr geeignet für derartige, länger dauernde Beobachtungen erwiesen sich typisch wachsende Stämme des *Streptococcus longus*, da sie die Nährlsg. klar lassen mit B. eines Bodensatzes. Das Wachstum dieser Bakterienart wird nicht nur durch die Säuerung der Nährflüssigkeit gehemmt, sondern vor allem durch B. weniger hochmolekularer Eiweißspaltungsprodd., die durch die enzymatische Tätigkeit des wachsenden Mikroben entstehen.

Weitere Verss. zeigten, daß wohl im *Presssaft von Colikeimen genügende Mengen Seidenpepton verändernder Enzyme* vorhanden sind, nicht aber in dem aus *Typhuskeimen* hergestellten. Der *Typhusbacillus* vermag nach den Drehungsbeobachtungen auch *Milchzucker zu zerlegen* und zwar in die rechtsdrehenden Zuckerarten. Diese Zerlegung hat aber bald ein Ende mit dem Auftreten hochmolekularer Eiweißspaltprodd., die gerade dem ungestörten Gedeihen des *Typhusbacillus* besonders schädlich sind. (Arch. f. Hyg. 73. 153—70. Erlangen.) PROSKAUER.

Carlo Gazzetti, *Bedeutung der Qualität des Substrats für die an den Chromogenen durch Zusatz von Substanzen zu den Kulturböden hervorgerufenen Modifikationen. Der Einfluß von Glycerin auf das Farbstoffbildungsvermögen* (vgl. S. 629) ist bei den drei verwendeten Bakterienarten je nach der Art des Nährbodens verschieden. *Staphylococcus* erlangt in Glycerinagar eine so weitgehende Angewöhnung, daß Überimpfung auf gewöhnlichen Agar schädlich wirkt, in Glycerinfleischbrühe geht seine chromogene Funktion fast völlig verloren, in Glycerin-gelatine findet Anpassung statt, jedoch nicht bis zum Verlust der chromogenen Eigenschaft in glycerinfreiem Agar. Letztere Art der Anpassung erlangt der *Pyocyanus* in Glycerinagar, in Glycerinfleischbrühe wird er geschädigt. *Prodigiosus* verliert sein Farbstoffbildungsvermögen auf Glycerinagar u. erholt sich nicht wieder auf gewöhnlichem Agar. Auf Glycerinfleischbrühe wird er geschwächt. gibt aber beim Rückimpfen in gewöhnlichen Agar stark gefärbte Kulturen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 25—47. 1/7. Modena. Med.-chem. u. exper.-pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Euler und Sixten Kullberg, *Über das Verhalten freier und an Protosplasma gebundener Hefenenzyme*. Vff. geben eine vergleichende Übersicht über das Verhalten der Kohlenhydrat spaltenden Hefenenzyme, *Zymase* (in weiterem Sinne), *Maltase* und *Invertase*, hinsichtlich ihrer Wirksamkeit, Löslichkeit und ihres Verhaltens gegen anästhetisierende Mittel. Die Ergebnisse stellen sie in umstehender Tabelle zusammen.

Diese Tatsachen erklären Vff. durch folgende Arbeitshypothese: Die Hefenenzyme sind ursprünglich Bestandteile des Plasmas und werden entweder schon in der lebenden Zelle vom Plasma abgeschieden und dann am Plasma regeneriert; sie sind dann relativ leicht extrahierbar und sind in relativ großer Menge in den Zellen vorhanden. Oder aber die Abtrennung erfolgt erst (teilweise) beim Entwässern der Hefe oder durch mechanische Mittel, überhaupt unter Umständen, unter welchen das Plasma getötet wird. Gegen Antiseptica sind die Hefenenzyme in dem Maße unempfindlich, als sie vom lebenden Plasma befreit sind. — Auffallend ist das Verhalten der *Invertase der Moniliahefe*. Hier bleibt das Enzym in der lebenden Zelle an das Plasma gebunden, wird infolgedessen nicht regeneriert, u. die invertierende Wrkg. ist demgemäß sehr gering. Glucose wird von *Monilia*

	Zymase	Monilia- invertase	Maltase	Bierhefen- invertase	
Lebende Hefe	Relative Reaktionsgeschwindigkeit in 8%ig. Zuckerslg.	1	1 (bis 2)	1 (bis 2)	170
	Extrahierbarkeit	0	0	0	Gering
	Giftwirkung:				
	Chlf.	Hemmt vollständig	Hemmt vollständig	Hemmt vollständig	Schwächt fast nicht
	Thymol	do.	do.	Schwächt sehr stark	Schwächt nicht
Toluol	do.	do.	do.	do.	
Schwächung b. Trocken	20:1	25:1	—	2:1	
Trockenhefe	Extrahierbarkeit	Sehr gering	Sehr gering	Sehr unvollständig	Etwas 20%
	Giftwirkung:				
	Chlf.	Schwächt	—	—	Schwächt nicht
Toluol	do.	Schwächt	Schwächt	do.	

am schnellsten vergoren, Maltose am langsamsten. — Trockenhefe wird in ihrer vergärenden Wrkg. durch Vorbehandlung mit 2%ig. KH_2PO_4 -Lsg. ähnlich wie lebende Hefe (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 14; C. 1911. I. 910) geschwächt. — Für die Wrkg. von Salzen ergab sich, daß CaSO_4 , die Gärung beschleunigt, CaCl_2 und MgSO_4 aber ohne Wrkg. sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 85—100. 14/7. [18/5.]; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 13. 1—11. [8/2.*] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) KEMPE.

Alexandre Lebedew, *Über die Extraktion der Zymase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 49; C. 1911. I. 674, u. E. KAYSER, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1279; C. 1911. I. 1870.) Veranlaßt durch die Publikation von KAYSER teilt Vf. kurz die Verss. mit, welche ihn zu seiner Vorschrift zur Herst. eines möglichst aktiven Hefesaftes geführt haben. Diese Vorschrift lautet jetzt wie folgt: Man trocknet die gepreßte Hefe bei 25—30° auf Filtrierpapier in einer 1,5 cm Höhe nicht übersteigenden Schicht, so daß das Trocken in 2 Tagen beendigt ist. Man maceriert die Hefe sodann 2 Stdn. bei 35° oder 6 Stdn. bei 25°. — Der bei 35° macerierter Saft beginnt gewöhnlich sofort nach Zusatz des Zuckers zu gären, vor allem, wenn die Zuckerkonzentration gering ist. Der Saft der bei 15° getrockneten Hefe gärt häufig gar nicht oder erst nach 24 Stdn., wenn die Zuckerkonzentration 32% oder mehr beträgt. Der Gehalt des Macerationssaftes an koagulierbaren Eiweißstoffen schwankt zwischen 4 und 6%. Der ohne Zuckerzusatz belassene Saft koaguliert bei 35° in einer Nacht, vor allem derjenige aus Münchener Hefe. Dieser Saft enthält, was direkte Verss. bestätigten, eine Endotryptase. Wird der Saft einige Tage bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen, so scheidet er in einer Menge von ca. 0,3% krystallinisches, in Essigsäure l. Calcium- und Magnesiumphosphat und an der Oberfläche eine Fettschicht ab. Dieser Nd. entsteht nicht durch Zers. der koagulierbaren Eiweißstoffe durch die Endotryptase. Neuerdings hat Vf. sogar von der Zymase das Enzym trennen können, welches sich auch in dem gekochten Saft bildet. Dieses Enzym ist stets von der Katalase begleitet u. zerstört, wie Vf. beobachtet hat, die regenerierende Eigenschaft des gekochten Saftes, d. h. mit anderen Worten dessen Coenzym.

Aus den vom Vf. ausgeführten Verss. geht ohne weiteres die große Abhängigkeit der Aktivität des Saftes von der Temp. und Dauer der Maceration, der Aufbewahrung des Saftes für sich oder in Ggw. von Hefe, dem Verdünnungsgrade u.

dem Zustande und der Rasse der Hefe hervor. — Vf. hat, vornehmlich aus Münchener Hefe, Hefesäfte gewonnen, welche pro 20 cem von 8 g Zucker bis zu 5,5 g u. selbst bis zu 6 g vergoren. Hierbei bestimmte Vf. die Menge des zers. Zuckers aus der entwickelten CO_2 , während KAYSER den übrig gebliebenen Zucker bestimmte und den vergorenen aus der Differenz berechnete, was zu hohe Resultate liefert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 744—50. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Schneider, *Über antiseptische und desinfizierende Eigenschaften einiger Zahn- und Mundpflegemittel*. Vf. hat die Wrkg. des Pfefferminzlysoforms mit derjenigen von Odol, Perhydrolmundwasser, Pergenol verglichen. Pfefferminzlysoform ist ähnlich dem Lysoform eine Mischung von Formaldehyd und flüssiger Seife aromatisiert mit Pfefferminzöl. *Odol* besteht aus einer alkoh. Lsg. von Salol, Menthol, Saccharin, Salicylsäure, Pfefferminzöl; der Hauptbestandteil ist das Salol. *Pergenol* ist eine Mischung von Natriumperborat und Natriumditartrat. *Perhydrolmundwasser* besteht aus einer haltbar gemachten, chem. reinen 3%igen H_2O_2 -Lsg. mit aromatischen Zusätzen. Als Testobjekte wurden Diphtheriebacillen gewählt. Das Pfefferminzlysoform tötete in 1 u. 2%iger Anwendung die letzteren nach 30 Min., in 3%iger Lsg. nach 10 Min. bei Zimmertemp.; bei 35—40° erfolgte die Abtötung schon nach 5 Min. in 1%iger Lsg. Alle anderen Präparate wirkten schwächer. *Odol* steht hinsichtlich seiner Desinfektionswrkg. dem Pfefferminz-mundwasser nach; es wirkt bei Zimmertemp. selbst in 4%iger Lsg. noch nicht nach 30 Min. langer Einw., bei 35—45° in 2%ig. Lsg. aber schon nach 5 Min. Die anderen Mittel versagten völlig. (Hygien. Rdsch. 21. 421—25. 15/4.) PROSKAUER.

Francis Marre, *Über Trockenmilch*. Die wichtigsten App. zur Herst. von Trockenmilch werden beschrieben. Trockenmilch enthält 6,30—8,30% W., 15,80 bis 21,70% Fett, 35,10—48,85% Milchzucker, 28,70—33,11% Protein und 6,50 bis 7,34% Mineralstoffe. In einer Tabelle ist ihr Nährwert mit denen zahlreicher Nahrungsmittel in Vergleich gesetzt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 229—32. 30/6. 249—54. 20/8. Paris.) GRIMME.

Eug. Desbarrières, *Über die Milch der Touraine*. Vf. hat zahlreiche Milchproben einer systematischen Unters. unterzogen, die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt, woraus sich folgende Mittelwerte ergeben: D.¹⁵ 1,0321, Trockensubstanz 13,51%, Fett 4,34%, Milchzucker 4,91%, Asche 0,73%, Casein 3,5%, fettfreie Trockensubstanz 9,16%, darin Milchzucker 5,14%. (Ann. des Falsifications 4. 433—36. August.) GRIMME.

Cassel, *Die Streitfrage der Milch aus Dieppe*. Analyse von zahlreichen garantiert unverfälschten Milchproben. Der Fettgehalt betrug im Mittel 2,85%, die Trockensubstanz 12,1%, das kryoskopische Verhalten war normal. Zusätze von antiseptischen Stoffen konnten mit Ausnahme von H_2O_2 (in einigen Fällen) nicht nachgewiesen werden. (Ann. des Falsifications 4. 436—39. August.) GRIMME.

R. Huerre, *Über das Cochenillefett und die Gegenwart von Linolensäure in diesem Fett*. Das aus sogen. silbergrauer Cochenille durch sd. Ä. in einer Ausbeute von 7,7% gewonnene Fett besaß folgende Konstanten: F. 32°, Jodzahl 50,53, SZ. 89. Es bestand zu 3% aus einer orangegelben, unverseifbaren Substanz mit hoher Jodzahl, zu 8% aus Glyceriden u. zu 89% aus freien Fettsäuren. Letztere

setzten sich zusammen aus 35% Ölsäure, 8% Linolensäure u. 57% Myristinsäure. Die Jodzahl der freien Fettsäuren betrug 44, diejenige der gesamten Fettsäuren 45,90. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 56–65. 16/7.) DÜSTERBEHN.

E. K. Nelson, *Chemische Untersuchung des Chenopodiumöles*. Vf. berichtet über die Unters. von 4 von ihm selbst an der Produktionsstätte in Maryland gesammelten Proben des amerikanischen *Wurmsamenöles*, des äth. Öles von *Chenopodium ambrosioides*, var. *Anthelmintica*. 3 Proben wurden einer großen Dampfdstillationsblase entnommen und entsprechen 3 verschiedenen Ernten des Krautes. Die 4. Probe entstammte einer der früher gebräuchlichen „Topf“-Blasen. Die 4 Proben hatten folgende physikalische Konstanten:

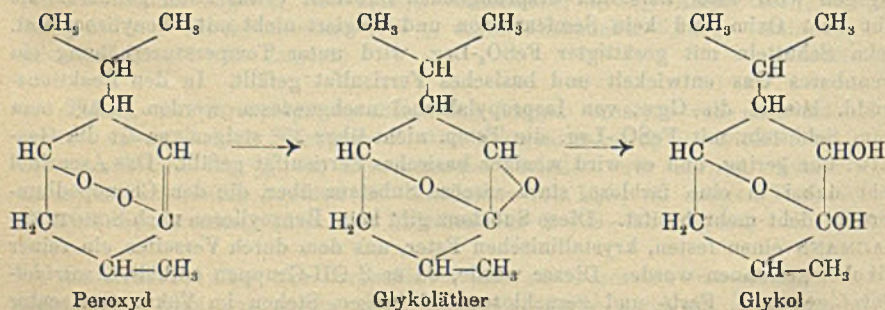
	Mit Wasserdampf dest. Proben			In der „Topf“-Blase dest. Probe
	1.	2.	3.	
D_{25}^{25}	0,9691	0,970	0,955	0,9584
n_D^{25}	1,4726	1,4723	1,4726	1,4725
α_D^{25}	-5,4°	-6,2°	-8,8°	-6,3°
Löslichkeit in 70%ig. A. .	1:3	1:3	1:7	1:6

Nach Unterss. von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht 1908. April; C. 1908. I. 1838) ist der Hauptbestandteil des Wurmsamenöles eine Verb. $C_{10}H_{16}O_2$, die auch der Träger des typischen Geruches und das wirksame Prinzip des Öles ist, und *Ascaridol* genannt wurde. Durch fraktionierte Dest. bei 8 mm Druck wurde diese Substanz so vollkommen wie möglich aus den Proben des Vfs. abgeschieden. Sie stellt wahrscheinlich wenigstens 70% des Öles dar. Kp_s 96–97°, D_{20}^{20} 0,9985, $n_D^{20} = 1,4769$, $\alpha_D^{20} = +0,7^\circ$. Da *Ascaridol* nach den Angaben von SCHIMMEL & Co. opt.-inakt. ist, rührt das geringe Drehungsvermögen wahrscheinlich von etwas d-Campher her, der in ziemlicher Menge im Öle enthalten ist. *Ascaridol* ist, wie schon SCHIMMEL & Co. festgestellt haben, eine sehr unbeständige Verb. Beim Aufgießen auf 260° h. Hg entflammt es und zers. sich mit explosiver Heftigkeit beim Zusatz von H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4 und beim gelinden Erwärmen mit $ZnCl_2$. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 140° wird es heftig zers. Im Reaktionsprod. wurde kein Phthalsäureester gefunden. In der Nähe des Kp. zers. es sich mit explosiver Heftigkeit. Beim Eintropfen in H_2SO_4 wird ein brennbares Gas entwickelt. Mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlg. reagiert es weder auf dem Wasserbade, noch beim Kp. des Pyridins. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid dagegen wird unter Zers. der ursprünglichen Substanz etwas Ester gebildet. Es gibt kein Oxim und kein Semicarbazon und reagiert nicht mit Phenylisocyanat. Beim Schütteln mit gesättigter $FeSO_4$ -Lsg. wird unter Temperaturerhöhung ein brennbares Gas entwickelt und basisches Ferrisulfat gefällt. In den Reaktionsprodd. konnte die Ggw. von Isopropylalkohol nachgewiesen werden. Läßt man beim Schütteln mit $FeSO_4$ -Lsg. die Temp. nicht über 35° steigen, so ist die Gasentw. nur gering, und es wird weniger basisches Ferrisulfat gefällt. Das *Ascaridol* geht dabei in eine farblose, stark visköse Substanz über, die den *Chenopodium*-geruch nicht mehr besitzt. Diese Substanz gibt beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN einen festen, krystallinischen Ester, aus dem durch Verseifen ein reiner Alkohol gewonnen wurde. Dieser wurde, da er 2 OH-Gruppen enthält, *Ascaridolglykol* genannt. Farb- und geruchloses, bei langem Stehen im Vakuumexsiccator krystallisierendes Öl, $Kp.$ 271–272°, $F.$ 62,5–64°, D_{20}^{20} 1,0981, $n_D^{20} = 1,4796$, $\alpha_D = 0$, Mol.-Refr. 48,63 (ber. für eine gesättigte Verb. mit 2 OH-Gruppen 48,65). Seine Zus. entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O_3$. Bei der SCHOTTEN-BAUMANNschen Rk.

geht dieser Alkohol in *Ascaridolglykolmonobenzoat*, $C_{10}H_{17}O_3(COC_6H_5)$, über. Prismen (aus w. A.), F. 136—137°. — *Ascaridolglykoldibenzoat*, $C_{10}H_{16}O_3(COC_6H_5)_2$, entsteht bei 2-stdg. Erhitzen des Glykols mit Benzoesäureanhydrid auf 150°. Weiße, glänzende Nadeln (aus A.), F. 116,5—117,5°. Gibt beim Verseifen mit KOH das unveränderte Glykol. Im Glykol ließ sich weder eine Keto-, noch eine Aldehyd-, noch eine Methoxylgruppe nachweisen. Das dritte O-Atom ist deshalb wahrscheinlich Oxyd-O. Falls bei der Behandlung mit Ferrosulfat keine mol. Umlagerung erfolgt, müßte Ascaridol demnach ein Glykolanhydrid sein. Da aber aus Ascaridol beim Behandeln mit sehr verd. H_2SO_4 oder mit Ferrisalzen kein Glykol entsteht, ist anzunehmen, daß bei der Behandlung mit $FeSO_4$ mol. Umlagerung eintritt. Daß dies der Fall ist, geht daraus hervor, daß die isomere Verb., die nach SCHIMMEL & Co. (l. c.) aus dem Ascaridol beim Erhitzen auf 150° entsteht, beim Behandeln mit 2%ig. H_2SO_4 in Ascaridolglykol übergeht. Beim Schmelzen von Ascaridol mit KOH oder beim Kochen mit etwas Na wurde eine kleine Menge einer Verb. erhalten, die als α -Oxythymochinon identifiziert werden konnte.

Bei der Oxydation mit neutraler $KMnO_4$ -Lsg. wurde aus Ascaridolglykol als Hauptprod. eine zweibasische S. von der Zus. $C_{10}H_{16}O_5$ erhalten, die *Ascaridinsäure* genannt wurde. Feine, glänzende Nadeln (aus W.), F. 116,5—117°, $\alpha_D = 0$, ll. in h., wl. in k. W. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_5$. Ascaridinsäure reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Semicarbazin, noch mit Essigsäureanhydrid. Das Verhalten bei der Titration zeigt, daß sie weder ein Lacton, noch ein Anhydrid ist. Beim Erhitzen über den F. geht Ascaridinsäure in eine niedriger sd., ähnlich wie Amylacetat riechende Substanz über. Ob diese Substanz Methylheptenon ist, konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich steht Ascaridinsäure der Cineolsäure nahe, die bei der trockenen Dest. Methylheptenon liefert. Außer der Ascaridinsäure wurde aus den Oxydationsprodd. des Ascaridolglykols ein Gemisch flüchtiger SS. (wahrscheinlich Essig- und Buttersäuren) und kleine Mengen einer zweiten Säure $C_{10}H_{16}O_5$ isoliert, die aus h. W. in glänzenden Rhomboidern krystallisiert und bei 186—187° unter Zers. schm. Beim Erhitzen dieser S. über den F. ist kein Methylheptenongeruch wahrnehmbar. Sie ist ebenfalls zweibasisch. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_{16}O_4$.

Die Eigenschaft des Ascaridols, daß es beim Erhitzen explodiert, daß es unter gewissen Bedingungen ein brennbares Gas entwickelt, sowie die Heftigkeit der Rk. bei der Einw. von $FeSO_4$ und anderer reduzierender Agenzien deuten darauf hin, daß die Verb. ein organisches Peroxyd ist. Vf. hält es für möglich, daß den Verbb. die folgenden, die Beziehungen zum Oxythymochinon veranschaulichenden Strukturformeln zukommen:



W. D. Richardson, *Cocosnußöl von hoher Jodzahl*. Vf. hat mehrere Cocosnußöle untersucht, die eine Jodzahl von ca. 20 zeigten, während 8 die gewöhnliche Jodzahl ist. Die hohe Jodzahl beruht darauf, daß die Schale der Nüsse mitgepreßt ist. Öl der Kerne zeigte eine Jodzahl von 8,9 u. das Öl der Rinde nach Verss. des Vfs. eine Jodzahl von 40,25. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 574. August. [3/7.] Chicago, Lab. of SWIFT and Co.) STEINHORST.

C. Finzi, *Vergleichende Untersuchungen über Parmesankäse und Käse von Lodi*. Bestimmt wurden Wasser, Asche, Fett, NaCl, Gesamt N. Wasserlöslichkeit, Asche und N des in W. l. Der Käse von Lodi enthält bedeutend mehr W. wie der echte Parmesankäse, seine Asche ist beträchtlich höher, während der Fettgehalt dementsprechend niedriger ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 462—68. Parma. Chem. pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

R. Rosemann, *Die hygienische Bedeutung der alkoholischen Getränke*. (Vortrag auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. u. 27/5. 1911.) Vf. faßt seine Ausführungen in folgenden Leitsätzen zusammen: Alkoholmißbrauch bewirkt schwere Schädigungen; es kann nur die Berechtigung eines mäßigen Alkoholenusses in Frage kommen. Der A. wird vom Körper schnell resorbiert und bis auf etwa 2%, die unverändert ausgeschieden werden, völlig verbrannt. Die Wrkgg. des A. sind energetische (bedingt durch die bei der Verbrennung frei werdende chemische Spannkraft) und stoffliche (bedingt durch den unverbrannt im Körper kreisenden A.). Die chemische Spannkraft des A. (1 g A. = 7 Calorien) wird vom Körper wie die eines Nahrungsstoffes ausgenutzt; der A. ist theoretisch als Nahrungsstoff anzusehen, während praktisch seine nährnde Wrkg. für den Gesunden infolge der giftigen Wrkg. nicht in Betracht kommt. Die stofflichen Wirkungen des A. haben das gemeinsam, daß sie unangenehme Empfindungen aufheben, die wesentliche Glieder lebenswichtiger Regulationsmechanismen sind, so daß ihre Beseitigung die Gefahr einer Störung jener Regulationen schafft; so wird aufgehoben das Hungergefühl (Gefahr einer Unterernährung), das Kältegefühl (Gefahr eines zu starken Wärmeverlustes), das Ermüdungsgefühl (Gefahr einer übermäßigen Beanspruchung der Muskulatur), unangenehme Empfindungen rein physischer Art unter Hervortreten der angenehmen, Euphorie. Zur richtigen Zeit und in richtigem Maße angewendet, fördert letztere Wrkg. die körperliche wie geistige Erholung. Es ist nicht erwiesen, daß mäßiger Alkoholgenuß den Körper des gesunden Erwachsenen schädigt. Der A. ist ein wirksames, daher zwar gefährliches, aber auch, richtig angewendet, wertvolles Genußmittel. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 22. 24—34. 15/7. [26/5.*] Münster i. W.)

RÜHLE.

K. v. Buchka, *Die Alkoholstärke der Trinkbranntweine*. (Vortrag auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911). Die Betrachtungen werden in folgenden Leitsätzen zusammengefaßt: Seit geraumer Zeit wird bemerkt, daß der Alkoholgehalt der Trinkbranntweine vielfach erheblich unter die bis dahin üblichen Grenzen hinuntergeht. Sofern eine Angabe des Alkoholgehaltes durch Aufschrift auf den Flaschen stattfände, könnte gegen diesen Rückgang auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes nicht vorgegangen werden; tatsächlich erfolgt eine solche Angabe nur in ganz vereinzelten Fällen. Für diesen Rückgang sind andere Gründe als die Förderung einer gesunden Mäßigkeitsbewegung maßgebend; eine solche ist auch bei höherem Alkoholgehalte der Trinkbranntweine durchführbar, da nicht der Alkoholgehalt eines einzelnen Trinkbranntweines, die bedauerlichen Folgen des

Alkoholgenusses nach sich zieht, sondern die häufige Wiederholung des Genusses. Es liegt die Gefahr vor, daß der durch den geringeren Alkoholgehalt bedingte mildere Geschmack durch Verwendung von Branntweinschärfen (Fuselöl) verdeckt wird. Die Benutzung solcher Schärfen wurde früher auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet und ist jetzt nach § 107 des Branntweinsteuergesetzes verboten. Verwerflich ist es, wenn der geringere Gehalt der Trinkbranntweine an Äthylalkohol ausgeglichen würde durch eine teilweise Verwendung von Methylalkohol. Der Rückgang der Alkoholstärke kann weder aus wirtschaftlichen Gründen noch vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes aus gebilligt werden. Es erscheint zweckmäßig, eine Verständigung über die als handelsüblich zu bezeichnende Alkoholstärke der einzelnen Trinkbranntweine herbeizuführen (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 34—43. 15/7. [26/5.*] Berlin.) RÜHLE.

A. Juckenack, *Die Beurteilung der Trinkbranntweine.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 47—54. 15/7. [26/5.*] — C. 1911. II. 398.) RÜHLE.

C. Hartwich, *Über alkoholische Getränke aus dem Bärenklau (Heracleum spondylium L.)* Vf. gibt in längerer Abhandlung, die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben läßt, eine Zusammenstellung der Literatur über Heimat, Aussehen, Bestandteile und Wirkungen des Bärenklau, seine Anwendung in der Volksmedizin, sowie die Herst. von alkoh. Getränken aus Stengeln u. Blatteilen. (Apoth.-Ztg. 26. 703—6. 23/8.) GRIMME.

A. Reinsch, *Wurstwaren.* (Schlußberatung des Abschnittes Wurstwaren der „Vereinbarungen“ auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911.) Es wird beschlossen, den Beschluß der 9. Hauptversammlung zu Heidelberg hierüber aufrecht zu halten. Danach ist Zusatz von Stärkemehl, auch stärkemehlbaltigen Rohstoffen zu Würsten grundsätzlich unstatthaft; dort, wo ein solcher Zusatz ortsüblich ist, ist er in der Höhe bis zu 2% zu dulden, aber nur bei Kennzeichnung; Zusatz eiweißhaltiger Bindemittel ist unzulässig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 66—68. 15/7. [26/5.] Altona.) RÜHLE.

Léon Ronnet, *Honig aus der Champagne.* Systematische Unterss. von 19 Honigsorten aus den verschiedensten Gegenden der Champagne. Die Ergebnisse der in Gemeinschaft mit Vanvel ausgeführten Analysen sind in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt. Es ergeben sich folgende Werte: Saccharose 0,19 bis 5,83%, Gesamtzucker 76,95—82,41%, W. 20% (maximal), Asche 0,23% (maximal), S. 0,092%, Proteine 0,18—0,35%, Tanninfällung nach LUNDT 1,0—1,4 ccm. Rk. nach FIEHE negativ. (Ann. des Falsifications 4. 427—29. August. Reims. Städt. Lab.) GRIMME.

P. Buttenberg, *Über Strandaustern.* (Vortrag auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911.) Es wird auf die gemeine Sandmuschel oder Klaffmuschel (*Mya arenaria*) hingewiesen, die bisher in Deutschland noch wenig beachtet und nutzbringend verwertet wird. Vf. bespricht das V. und die Art des Einsammelns der Muscheln und hebt die Schmackhaftigkeit des Fleisches hervor. Die Analyse des rohen Strandausternfleisches, verwendet wurde nur der sogenannte Herzteil von Tieren mittlerer Größe, ergab %: W. 79,51, N-Substanz 11,06, Fett 0,19, N-freie Extraktstoffe 7,46, Asche 1,78, in der Trockensubstanz: N-Substanz 53,97, Fett

0,927. Aus Strandausterfleisch hergestellte Pastete ergab %: W. 62,92, N-Substanz 11,18 (in der Trockensubstanz 30,15), Asche 1,23, Asche in HCl unl. 0,04. Die Verdaulichkeit der gesamten N-Substanz betrug in % bei der Strandauster (gekocht) 90,82 (Gesamteinhalt außer Siphonalröhre), bezw. 94,76 (Herzteil), Nordseeauster (gekocht) 95,23 (Gesamteinhalt), bezw. 95,58 (Herzteil), Fleisch von Büchsenhummer 96,05, Pastete von Strandauster (Marke „Krebskoch“) 89,10. Das Fleisch der Strandauster kann somit hinsichtlich Nährwert und Verdaulichkeit der N-Substanzen einen Vergleich mit dem Fleische der gewöhnlichen Auster aufnehmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 81—88. 15/7. [27/5.]*) Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

A. Morettini, *Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Keimkraft von Getreide*. Die Verss. des Vf. ergeben, daß zur Desinfektion von 1 hl Getreide 35 g CS₂ genügen, welche Menge ohne Einfluß auf die Keimkraft ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 417—22.) GRIMME.

Oswald Schreiner und Elbert C. Lathrop, *Dioxy-stearinsäure in guten und armen Böden*. Die Tatsache, daß gerade in unfruchtbaren Böden häufiger *Dioxy-stearinsäure* gefunden worden ist (vgl. SCHREINER und SHOREY, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1599; C. 1908. II. 2030), veranlaßte die Vff., eine größere Anzahl amerikanischer Böden von dem Gesichtspunkte aus zu untersuchen, ob sich Beziehungen zwischen dem V. von Dioxy-stearinsäure und der Ertragsfähigkeit der Böden ermitteln lassen. Es wurden im ganzen 84 Bodenproben untersucht, von denen 24 Unterböden waren. In 27 dieser Proben wurde das V. von Dioxy-stearinsäure festgestellt. Die 60 Oberflächenböden wurden in 2 Klassen geteilt: I. gute Böden, d. h. solche von mittlerer oder hoher Ertragsfähigkeit, u. II. arme Böden, d. h. solche von geringerer Ertragsfähigkeit oder zweifelloser Unfruchtbarkeit. Von den 25 zur ersten Klasse zu rechnenden Böden wurde in 2 Böden das V. von Dioxy-stearinsäure festgestellt, während diese S. in 18 (= 51% der 35 Bodenproben der II. Klasse gefunden wurde. Alle Böden von ausgeprägter Unfruchtbarkeit enthielten Dioxy-stearinsäure. Diese den Pflanzenwuchs schädigende S. war demnach in einem Drittel aller untersuchten Böden enthalten. Sie wurde sowohl in jungfräulichen, als auch in alten Kulturböden, sowohl in ständig bewirtschafteten, als auch in ständig brach liegenden Böden gefunden, in Proben von der atlantischen, wie in solchen von der Pacificküste u. aus den Golfstaaten. Diese Verb. ist demnach ein allgemein verbreiteter Bodenbestandteil. Ihre B. oder Anhäufung ist an bestimmte lokale Bedingungen geknüpft, aber diese lokalen Bedingungen sind auf keine bestimmte Gegend der Vereinigten Staaten und wahrscheinlich überhaupt nicht auf irgend eine Gegend oder einen Kontinent beschränkt. Wenn auch Dioxy-stearinsäure nur eine von den vielen organischen oder anorganischen Verbb. ist, die in Böden vorkommen, und deren jede einen bestimmten Einfluß auf die relative Fruchtbarkeit oder Unfruchtbarkeit eines Bodens ausübt, so besitzt der Nachweis dieser S. doch den Wert eines leicht erkennbaren symptomatischen Faktors für ertragsarme Böden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1412—17. Aug. Washington, D. C., Bureau of Chemistry, Lab. of Soil Fertility Investigations.) ALEXANDER.

G. Corso, *Einfluß des Säuregehaltes der grünen Pflanzen auf die Ausnutzung von unlöslichen Phosphaten*. Vf. hat Kulturversuche mit Pflanzen verschiedener Familien auf einem Boden mit hohem Gehalte an unl. Phosphaten angestellt und

kommt dabei zu folgendem Ergebnis: Das Lösungsvermögen der Pflanzen für citratunl. P_2O_5 ist bei den einzelnen Familien verschieden. Je höher der S-Gehalt, desto größer die Ausnutzung. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 309—16.) GRIMME.

H. Thoms, *Über Mentholgewinnung in Deutschland und in den deutschen Kolonien*. Vf. berichtet über Verss. mit der Kultur von *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. im Botanischen Garten zu Dahlem und in Deutsch-Südwestafrika. Die Ausbeute an Öl aus dem Dahlemer Kraut betrug 0,893% (auf wasserfreie Droge berechnet) mit einem Mentholgehalt von 78,817%, bei dem Kraut aus Südwest 0,862% resp. 84,83%. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. 26. 686—87. 19/8. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Loewinson-Lessing, *Über eine bisher unbeachtet gebliebene krystallo-chemische Beziehung*. Vf. zeigt, daß die aus einer silicatischen und einer nichtsilicatischen Komponente bestehenden Mineralien eine höhere Symmetrie besitzen als das betreffende einfache Silicat, während im Gegensatz hierzu bekannt ist, daß bei Hinzutreten von W. oder bei der B. von Doppelsalzen eine Symmetrierniedrigung stattfindet. Beispiele: Nephelin, Kaliophililit, Eukryptit und das künstliche Silicat $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ krystallisieren hexagonal, während Sodalith, Hauyn und Nosean, also Nephelinsilicat mit einem Salz ($NaCl$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, Na_2S etc.) regulär krystallisieren. Cancrinit (Nephelin + Calcit) ist zwar hexagonal, sein Wassergehalt mag aber der symmetriehebenden morphotropischen Wrkg. des kohlensauren Kalkes erfolgreich entgegenarbeiten. — Marialith (Albit mit Chlornatrium) ist wie alle Skapolithe tetragonal, Albit bekanntlich triklin. — Helvin kann geschrieben werden $3(Be, Mn, Fe)_2SiO_4 + (Mn, Fe)S$. In der Familie der Olivine krystallisieren alle Glieder einschließlich Fayalit, Tephroit u. Knebelit rhombisch, Phenakit ist hexagonal, Helvin regulär (tetraedrisch). — Melinophan, $Be_2Ca_2NaFSi_3O_{10}$, ist tetragonal, man könnte seine Formel als $2BeSiO_3 \cdot Ca_2SiO_4 \cdot NaF$ oder als $Be_2SiO_4 \cdot 2CaSiO_3 \cdot NaF$ schreiben. Ca_2SiO_4 ist in zwei monoklinen u. einer rhombischen Modifikation bekannt, Be_2SiO_4 krystallisiert rhomboedrisch, $CaSiO_3$ monoklin (deutlich monoklin und pseudo-hexagonal), also ist auch hier, im Vergleich zu den einfachen Silicaten, die am Aufbau des Melinophans teilnehmen, eine Symmetriehöherung zu verzeichnen. — In entsprechender Weise behandelt Vf. noch den Danalith, die Verb. $Ca_2SiO_4 \cdot CaCl_2$, den Leukophan, die Verb. $Ca_2SO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$ und die Gruppe des Melanocerits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 440—42. 15/7. St. Petersburg.) ETZOLD.

Frank R. Van Horn, *Diskussion der Formeln des Pearcits und Polybasits*. Die Unters. von 7 Analysen des Pearcits führt Vf. zu der Überzeugung, daß diesem Mineral die Formel $(AgCu)_{16}As_2S_{11}$ zukommt (vgl. S. 638). In gleicher Weise wird aus 10 Analysen für den Polybasit die bereits 1875 durch RAMMELSBURG vorgeschlagene Formel $(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$ als mit dem chemischen Befund am besten übereinstimmend erkannt, so daß sich der vollkommene Isomorphismus beider Mineralien ergibt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 40—44. Juli. Case School. Cleveland, Ohio.) ETZOLD.

Walter F. Hunt und Frank R. Van Horn, *Cerussitzwillinge von der Begonia-Mine, Cerro de San Pedro, San Luis Potosi, Mexiko*. Die pfeilschaftartig gestalteten, bis 1 cm großen Zwillinge sind nach dem Brachyprisma $r\{130\}$ verzwillingt und mit körnigem Cerussit, Gips und Limonit vergesellschaftet. (Amer. Journ. Science,

SILLIMAN [4] 32. 45—47. Juli; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 357—59. Ann. Arbor and Cleveland.)

ETZOLD.

Austin F. Rogers, *Eglestonit von San Matteo County, Californien*. Der von MOSES (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 16. 253; C. 1903. II. 1083) entdeckte Eglestonit bildet in der californischen Quecksilbermine mit metallischem Quecksilber und Kalomel vergesellschaftete Krusten und kleine Krystalle in Höhlungen einer in Serpentin enthaltenen blaßbraunen, kieseligen M. Er ist regulär, bildet Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder oder langgezogene Krystalle, hat gelbliche oder bräunliche Farbe, Diamantglanz, starke Lichtbrechung und lieferte 88,00% Hg, sowie 7,43 Cl. An der Übereinstimmung mit dem Mineral von Terlingua ist demnach nicht zu zweifeln. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 48—50. Juli. Stanford-Univ. Cal.)

ETZOLD.

O. Großpietsch, *Zur Mineralkennntnis der Magnesitlagerstätte Eichberg am Semmering (Eichbergit, ein neues Sulfantimoniat)*. Von Sulfiden, die entweder primär sind oder als Trümer mit Quarz als Gangart die einzelnen Magnesitstöcke durchschwärmen, waren bisher bekannt: Antimonit, Arsenkupferfahlerz, Fahlerz, Pyrit, als neu kommen Bleiglanz, Rumpfit und Eichbergit hinzu. Der Bleiglanz ist primär und an der Spaltbarkeit leicht erkennbar. — *Rumpfit* lag als schmutzigweiße oder graugrüne M. vor, hat Härte 1,5, D. 2,666 und besteht aus 30,71 SiO₂, 38,10 Al₂O₃, 1,83 Fe₂O₃, 17,83 MgO und 11,30 H₂O. Die Rumpfitanalysen stimmen zwar so wenig überein, daß Vf. es nicht für angängig hält, eine Formel aufzustellen, trotzdem aber eine stöchiometrisch definierte Verb. für vorliegend erachtet. — *Eichbergit* wurde nur einmal als flache, eisengraue M. im Magnesit beobachtet. Er ist undeutlich krystallin, hat Härte über 6, D. 5,36 u. keine scharfe Abgrenzung gegen den Magnesit. Das durch Schlämmen des äußerst feinen Pulvers in A. gewonnene Analysenmaterial hat die untenstehende Zus. u. demnach die Formel 3(Bi,Sb)₂S₃·(CuFe)₂S.

Cu	Fe	Bi	Sb	S	Summe
3,62	1,45	51,53	30,00	12,74	99,34

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 433—35. 15/7. Leoben.)

ETZOLD.

F. N. Guild, *Mineralogische Notizen*. *Cuprodescloizit* von der Old Yuma-Mine, Arizona, hat Zus. 1, solcher aus Argentinien Zus. 2. Der Analysengang ist im Original angegeben. Die vereinfachte Formel lautet (RO)₄·V₂O₅·H₂O oder R₃(VO₄)₂·R(OH)₂. Das Mineral ist in Arizona eins der jüngsten und bildet dünne, schwarze Krusten von metallischem Aussehen, die keine eingehende kristallographische Unters. gestatten. Das argentinische Material sah mehr harzartig aus, war besser krystallisiert, aber doch nicht so, daß die kristallographischen Konstanten genau bestimmt werden konnten. — *Vanadinit* ist in Arizona weit verbreitet, am besten in der Mammuth-Mine bei Schulz, im Castle Dome-Distrikt bei Yuma und in der Old Yuma-Mine bei Tuscon entwickelt. — Das Gleiche gilt für den Wulfenit, von dem kristallographische Einzelheiten bekannt gegeben werden. — Den Schluß der Arbeit bilden Fundort- und kristallographische Angaben vom Cerussit, Linarit, Caledonit, Atacamit und Anglesit.

	Cl	Unl.	As ₂ O ₅	PbO	CuO	FeO	ZnO	MnO	V ₂ O ₅	H ₂ O	Summe
1.	—	—	—	52,26	11,64	—	6,71	—	23,02	2,52	98,31
2.	0,08	0,78	0,11	53,36	1,21	0,56	13,15	4,56	23,05	2,27	99,13

(Ztschr. f. Krystallogr. 49. 321—31. 1/8. Univ. von Arizona.)

ETZOLD.

Ch. Palache und Ch. H. Warren, *Chemische Zusammensetzung und Krystallform des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quincy, Mass.* (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 332—56. — C. 1911. II. 637.) ETZOLD.

A. Fl. Rogers, *Mineralien des Blei- und Zinkdistriktes Galena-Joplin. 1. Covellin* bildet bläulichschwarze Überzüge auf Zinkblende, die wahrscheinlich durch Einw. einer CuSO_4 -Lsg. auf die Blende entstanden sind, ferner findet er sich als erdiges, bläulichschwarzes Pulver in Hohlräumen des zersetzten Bleiglanzes. — *Wurtzit* bildete in einer verlassenen Grube im östlichen Joplin kleine hemimorphe Kryställchen in Hohlräumen der derben Blende. — 2. *Hydrozinkit* fand sich in Gestalt weißer, undurchsichtiger Überzüge auf Calamin und Smithsonit bei Granby.

	SiO_2	Cu	Fe	Zn	S	CO_2	H_2O	ZnO	Summe
1.	4,47	18,80	1,17	43,68	31,37	—	—	—	99,49
2.	0,14	—	—	—	—	14,94	12,12	72,80	100,00

(The University Geol. Survey of Kansas 8. 445—509; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 370—74. 1/8. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

K. Simon, *Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben.* Durch einen Gummistopfen ragten in ein einseitig zugeschmolzenes Jenenser Hartglasrohr drei schwer schmelzbare, 4 mm weite Glasrohre, von denen das eine zur Aufnahme des Pyrometers, die beiden anderen zur Durchleitung des Gases dienten. Das Pyrometer und das Gasausflußrohr reichten fast bis zum Boden des Hauptrohres und trugen ein Platinkölbchen zur Aufnahme des Krystalles. Die zugeleiteten Gase [oxydierendes (O), reduzierendes (H) und neutrales] wurden auf ihre Reinheit geprüft, die abgeleiteten entsprechenden Reagenzien zugeführt, die Temp. mit einem Thermoelement aus Platin- und Platinrhodiumdraht gemessen. Die sorgfältige Unters. verschiedener Zirkonvorkommnisse (vgl. das Original) wies nicht auf eine organische Substanz als Färbemittel hin, namentlich lieferten besonders intensiv rote Steine keine merklich größere CO_2 -Menge. Die durch Radiumbestrahlung erzeugte Braunfärbung kann der Substanz an sich nicht eigen sein. — Beim Amethyst zeigte Erhitzen in O und H, daß die Entfärbung von dem umschließenden Gas nicht beeinflusst wird. Bei etwa 300° tritt Entfärbung, in höherer Temp. Gelb- bis Braunfärbung ein, die an Intensität dem ursprünglichen Violett entspricht, aber gegen noch höhere Temp. wiederum nicht beständig ist. Die verschiedenen Vorkommnisse verhalten sich abweichend, jedenfalls sind die Unterschiede des Gewichtsverlustes im O- und H-Strom so gering, daß auf die Oxydation oder Reduktion organischer Substanzen nicht geschlossen werden kann. Radiumstrahlen gaben entfärbtem Amethyst aus Brasilien und Uruguay die violette Farbe wieder, blieben aber bei anderen Vorkommnissen wirkungslos. — Rauchquarz zeigte beim Erhitzen im O- wie im H-Strom geringe Mengen von CO_2 u. H_2O , Entfärbung erfolgte bei 300° . Auch bei ihm ist auf anorganisches Pigment zu schließen, denn der im O-Strom entfärbte Krystall wies unter Einfluß von Radiumbestrahlung schwache Braunfärbung auf. — Turmalin zeigt bei Entfärbung ebenfalls keinen Einfluß des umgebenden Gases. Rote und grüne Krystalle nehmen zum Teil beim Erkalten die in der Hitze verloren gegangene Farbe wieder an. Die Spuren von CO_2 und H_2O und die geringen Beschläge mit Destillationsprodd. haben mit dem färbenden Agens nichts zu tun, da sie sowohl bei dem entfärbbaren wie bei dem unveränderlichen Turmalin auftreten. — Topas zeigt die gleiche Unabhängigkeit der Entfärbung vom umgebenden Gase. Die gelbe Farbe ist nicht flüchtig, sondern kehrt nach dem Erkalten wieder und ist dann oft intensiver als ursprünglich. Die Gesamtheit der Verss. deutet auf ein anorganisches Färbemittel hin, das sich bei

hohen Temp. verliert und durch Bestrahlung (Radium, mitunter auch Sonnenlicht) wieder hergestellt wird. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 26. 249—95. Kiel.)
ETZOLD.

Arthur L. Day und Robert B. Sosman, *Die Schmelzpunkte der Mineralien im Lichte neuerer Untersuchungen über das Gasthermometer.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 1—10. 24/8. [8/4.] — C. 1911. II. 100.)
BUSCH.

Lahache, *Salzungen in Afrika.* Eine Zusammenstellung der Literatur über die Salzquellen Afrikas nebst Analysen der daraus hergestellten Salze. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 245—49. 20/8. Versailles. Militärhospital.)
GRIMME.

Analytische Chemie.

E. Wilke-Dörfurt, *Über die Entwicklung der analytischen Chemie.* Während das Verständnis der analytischen Tatsachen und demzufolge die Lehrbuchliteratur durch die Einführung der physikalischen Chemie mächtige Förderung erhalten hat, sind die analytisch-chemischen Nachschlagbücher im wesentlichen unverändert geblieben. Trotzdem verdankt die analytische Chemie der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise eine große Zahl wertvoller neuer Methoden und App. Zu erwähnen sind in dieser Beziehung vor allem die Vervollkommnung der Spektralanalyse, die Konstruktion des Ultramikroskopes, des Gasinterferometers und der Mikrowage; ferner die Verwendung einer Reihe neuer Reagenzien, deren präparative und technisch billige Darst. nach physikalisch-chemischen Methoden möglich wurde. Auch die Elektroanalyse, sowie die zahlreicheren Anwendungen der Kolloidchemie sind in diesem Zusammenhange zu erwähnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 623—29. 1/8. [26/5.*] Vortrag. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft. Kiel-Göttingen.)
SACKUR.

L. Ubbelohde und de Castro, *Gasanalyse durch fraktionierte Verbrennung.* Für viele Gasverbrennungszwecke sehr brauchbar ist die Kupferoxydmethode. In der von den Vff. vorgeschlagenen Form gestattet sie auch CO und C₂H₆ neben anderen Gasen zu bestimmen. Man verbrennt in 2 Temperaturstufen. Bei 265 bis 270° verbrennt nur H₂ und CO, bei heller Rotglut (800—900°) verbrennen CH₄ und C₂H₆; als Rest verbleibt N₂. Das entstandene W. scheidet sich aus. Die CO₂ nimmt den gleichen Raum ein wie vorher das CO u. CH₄, dagegen den doppelten Raum wie vorher das C₂H₆. Diese Volumänderungen, verbunden mit der Messung der gebildeten CO₂ durch Absorption, ermöglichen in jeder Verbrennungsstufe, die Menge zweier der obigen Gase zu bestimmen. Auch andere Gasgemische bekannter Zus. lassen sich auf diese Weise untersuchen, wenn die Volumveränderungen durch die Verbrennung charakteristisch sind. Beispielsweise verbrennt Benzoldampf ebenfalls bei 270° u. läßt sich sehr genau bestimmen, da er das 6-fache Volumen CO₂ ergibt. Der bei der mitgeteilten Methode nötige App. und seine Benutzung wird eingehend beschrieben. Geliefert wird er von Dr. HEINR. GÖCKEL, Berlin. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 810—14. 19/8. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule.)
LEIMBACH.

Hohensee, *Ein neuer gasanalytischer Apparat.* Der im voranstehenden Referat genannte App. ist dahin erweitert worden, daß die gesamte Analyse in einer Apparatur ohne Heranziehung von Hilfsapparaten ausgeführt werden kann; sowohl die Absorptionsgefäße für CO₂, C_nH_m, O₂, als auch das Gefäß zum Hin- u. Hertransport der Gase bei der Verbrennung von H₂, CO, CH₄ sind mit Hilfe eines Rillen-

bahnes verbunden. Die Ausführung der Analyse mit dem App. wird genau beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 814—17. 19/8. Saarbrücken. Bergfiskalisches Lab.) LEIMBACH.

Albert Atterberg, *Über die physikalische Bodenuntersuchung*. Vf. hat sich das Studium der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Bodenarten und besonders die Ausarbeitung geeigneter Untersuchungsmethoden zum Ziele gesetzt. Bei den Tonböden werden gute Plastizitätsbestimmungsmethoden als erforderlich bezeichnet, bei den Lehmböden kommt es darauf an, die Kohärenz und Bindigkeit leicht ermitteln zu können, bei den Sandböden ist die Schnelligkeit der Wasserbewegung das Hauptunterscheidungsmerkmal, die Humusböden schließlich sind nach ihrem Volumgewicht und ihrer Wasserkapazität näher zu studieren. (Internationale Mitteilungen für Bodenkunde 1. 1—3. Kalmar. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Carlo Mensio, *Nachweis von Schwefelsäure im Wein*. Der Nachweis erfolgte auf Grund des elektrischen Leitungsvermögens, welches durch H_2SO_4 beträchtlich erhöht wird. Die Resultate stimmen sehr gut mit denen der chemischen Unters. überein. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 423—48. [Juni.] Asti. Weinversuchsstation.) GRIMME.

A. T. Stuart, *Über die Anwendbarkeit von Volhards Methode zur Bestimmung von Chlor in Gebrauchswässern*. Verss. zeigen, daß bei der Rücktitration von Silbernitrat mit Rhodanammonium in Ggw. von Ferrisalzen die Massenwrkg. einen starken Einfluß ausübt. Ist die Konzentration des Ferrisalzes sehr hoch, so reagiert dieses mit dem Rhodansalz, und Silbernitrat bleibt unangegriffen. Der Endpunkt der Rk. wird beeinflußt durch die Dissoziation des roten Ferrirhodanids in Lsg. Die Methode ist nur anwendbar, wenn der Überschuß des zugefügten Silbernitrats nur ein sehr kleiner ist, nicht größer als 0,2 cem. Der Fehler bleibt dann bei einem W. mit etwa $\frac{10}{1.000.000}$ Tln. Cl innerhalb $\frac{0,5}{1.000.000}$ Tl. Doch läßt sich die Methode nicht zur Differenzbest. des Gehaltes der verschiedenen Fraktionen verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1344—49. Aug. [22/5.] Chem. Lab. Dep. Agric. Ottawa, Canada.) BLOCH.

H. Cappenberg, *Eine einfache und sichere Methode für die Bestimmung der Halogene (Chlor, Brom, Jod) in Lipoiden*. Vf. gibt folgende Vorschrift: Einwägen von 0,3—1,0 g Substanz (je nach Halogengehalt) in einen Porzellantiegel von 30 cem Fassungsvermögen, abwischen des Tiegelrandes mit etwas Watte, welche im Tiegel verbleibt, durchfeuchten von Watte und Substanz mit 10 cem methylalkoh. KOH (10%) und abdampfen auf dem Wasserbade. Veraschen von Watte und gebildeter Seife, 1 Stde. lang glühen, Rückstand mehrmals mit je 100 cem h. W. auslaugen, Filtrat im dunklen Becherglase nach dem Abkühlen mit 20—40 cem $AgNO_3$ -Lsg. (1%) versetzen, nachdem vorher eventuell mit HNO_3 angesäuert wurde. Nd. unter Lichtabschluß trocknen und glühen. (Pharmaz. Ztg. 56. 677. 23/8. Waedenswil [Schweiz].) GRIMME.

A. Ponte, *Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung von Phosphaten in Vegetabilien*. Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich, daß die gewöhnliche Veraschung gegenüber der elektrolytischen Oxydation Verluste an P_2O_5 von 2—11% ergibt. Die Veraschung in Ggw. von CaO liefert Resultate, die mit denen der elektrolytischen Oxydation gut übereinstimmen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 459—61.) GRIMME.

Helen Isham, *Der Verlust von Kohlenstoff beim Lösen von Stahl in Kaliumkupferchlorid*. Vff. hat die *Bestimmungsmethode von Kohlenstoff in Stahl* von MOORE u. BAINS (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 845; C. 1908. II. 1026) nachgeprüft und gefunden, daß beim Arbeiten mit angesäuerter K_2CuCl_4 -Lsg. sehr kleine Fehler gemacht werden. Zur Entfernung der in dem Reagens gelösten CO_2 wird drei Tage ein Strom von CO_2 -freier Luft hindurchgeleitet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 577—79. August. [22/5.] Urbana, Illinois, Chem. Lab. of Univ.)

STEINHORST.

C. James und L. A. Pratt, *Eine neue Methode zur Abscheidung von Cer*. Vff. fanden, daß Kaliumbromat Ceronitrat in schwach saurer oder neutraler Lsg. zu oxydieren vermag, und daß auf diese Weise Cer vollkommen von anderen seltenen Erden getrennt werden kann. Kocht man eine Lsg. der seltenen Erdnitrate mit Kaliumbromat bei Ggw. eines Stückchen Marmors, so wird Cer vollkommen als basisches Cerinitrat, mit wechselnden Mengen von basischem Ceribromat gemischt, gefällt. Bei sorgfältigem Arbeiten ist das so erhaltene Cer vollkommen frei von anderen seltenen Erdmetallen. Es ist wesentlich, daß der Marmor stückenförmig ist, da bei Anwendung von gepulvertem Marmor, sowie von $PbCO_3$, $ZnCO_3$, ZnO , $CuCO_3$, CuO die Lsg. schnell alkalisch wird, was die Oxydation durch das Bromat verhindert. Beim Arbeiten in großem Maßstabe mit konz. Lsgg. ist es ratsam, Bromat in geringem Überschuß anzuwenden und die Einw. zu unterbrechen, wenn noch etwas (ca. 1%) Cer in der Lsg. enthalten ist. Unter diesen Bedingungen wird ein Cerprodukt erhalten, das nach dem Auswaschen mit 5%iger Ammoniumnitratlsg. ein hellgelb gefärbtes Oxyd gibt. Eine gesättigte Lsg. des Nitrats aus diesem Material zeigte bei der Prüfung in 20 cm dicker Schicht keine Spur des Absorptionsspektrums.

Die Methode läßt sich auch zur *quantitativen Best. des Cers* verwerten. Vff. verfahren dabei in der folgenden Weise. 10 ccm der ca. 0,4 g CeO_2 enthaltenden Lsg. wurden mit 5 g $KBrO_3$ versetzt und auf 100 ccm verd. Dann wurde ein glattes, keine Sprünge enthaltendes Stück Marmor zugesetzt und gekocht bis eine mit der Pipette entnommene Probe der Mutterlauge bei der H_2O_2 -Probe sich als cerfrei erwies. Der Nd. wurde dann abfiltriert, mit Ammoniumnitratlsg. gewaschen und in das für die Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht. Durch Behandeln mit HNO_3 und etwas $KBrO_3$ wurde dann das Filtrierpapier vollkommen oxydiert, die Lsg. durch Kochen von der überschüssigen Säure befreit, der Rückstand in W. gelöst und die Lsg. in der gleichen Weise wie vorher mit $KBrO_3$ und etwas Marmor gefällt. (Wenn das Filtrierpapier nicht vollkommen oxydiert worden ist, wird die Fällung verhindert.) Der Nd. wurde wiederum abfiltriert, mit Ammoniumnitratlsg. gewaschen, im ursprünglich benutzten Becherglas in HCl gelöst, die Lsg. durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit und aus der wss. Lsg. des Rückstandes das Cer als Oxalat gefällt und dieses durch Veraschen in CeO_2 übergeführt. Statt der vorhandenen 0,4068 g CeO_2 wurden 0,4100 bzw. 0,4094 g gefunden.

Die Methode ist zur Reinigung von Cer in großem Maßstabe sehr geeignet u. liefert innerhalb weniger Stunden erhebliche Mengen reiner Cerverbb. $KBrO_3$ ist im Handel billig zu haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1326—30. Aug.; Chem. News 104. 61—62. 11/8. Durham N. H. Chem. Lab. of New Hampshire Coll.)

ALEXANDER.

Erich Müller und Otto Diefenthaler, *Gleichzeitige volumetrische Bestimmung von Eisen und Vanadium*. Da das Verf. zur Best. von Vd nach CAMPAGNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3164; C. 1903. II. 1088) bei der Unters. von Ferrovandium unregelmäßige Resultate lieferte, haben Vff. dasselbe einer Nachprüfung unterzogen, die zu sehr unbefriedigenden Resultaten führte. — Eine wesentliche Vereinfachung

und Verbesserung der Reduktionsmethode mit HCl (entsprechend der Gleichung: $V_2O_5 + 2HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$ und jodometrische Best. des Cl oder Titrierung des V_2O_4 mit $KMnO_4$ unter Zusatz von Manganosalz) ergab sich bei ihrer Ausführung in Ggw. von A. Da es bei größeren Mengen von Abdampfückstand sich nicht als möglich erwies, durch Erhitzen auf dem Wasserbad die organische Substanz zu entfernen, diese aber nur dann Permanganat verbraucht, wenn man mit H_2SO_4 abraucht und dann verdünnt, dagegen nicht, wenn man das Abrauchen unterläßt, den Abdampfückstand in wenig konz. HCl löst und nach dem Verdünnen Mangansulfat zusetzt, wird zur Ausführung die eisenfreie oder eisenhaltige Lsg. mit HCl und A. versetzt, die Lsg. in einem Becherglas auf ca. 5 ccm eingengt und nach dem Verdünnen nach ZIMMERMANN-REINHARD (vgl. TREADWELL, Lehrb. der analyt. Chem. II., 5. Aufl., S. 506) mit Permanganat bei gewöhnlicher Temp. titriert. Die Titration gilt als beendet, wenn die Rosafärbung $\frac{1}{2}$ Minute bestehen bleibt. Man kann die Best. des vorhandenen Fe an die des Vd anschließen, wenn man nach der Titration des letzteren mit Permanganat die Lsg. mit schwefliger S. behandelt und danach wieder mit Permanganat austitriert, wodurch man die Summe von Vd und Fe ermittelt; bequemer ist es aber, von der mit A. und HCl reduzierten Lsg. in einem Teil das Vd mit Permanganat, in dem anderen das Fe jodometrisch zu bestimmen. Im letzteren Falle sind die Resultate für die Eisenbest. ca. um 0,5% vom wahren Eisengehalt zu hoch. — Die Analyse läßt sich bei diesen Bestd. durch Anwendung von mit HCl-Gas gesättigtem 96%ig. A. etwas beschleunigen. — Bei Behandlung von Vanadinsäure mit A. und H_2SO_4 tritt ebenfalls Reduktion ein, indessen treten hierbei gleichzeitig organische, Permanganat verbrauchende Stoffe auf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 243—49. 7/7. [15/5.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Techn. Hochschule.) BUSCH.

B. O. Crites, *Bestimmung von Vanadin in Stahl und Eisen*. 5 g Stahl werden in HNO_3 gelöst und dann mit HCl behandelt, mit Ä. wird die Hauptmenge Fe abgetrennt. Nach dem Umwandeln der Chloride in die Nitrate wird das Vd mittels NaOH von Eisen getrennt. Das Vd wird dann wie gewöhnlich mittels Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ bestimmt. Bei Gegenwart von viel Cr ist folgendermaßen zu verfahren: 2 g Stahl werden in verd. H_2SO_4 gelöst und mit HNO_3 abgeraucht. Die verd. Lsg. wird solange unter Zusatz von 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. gekocht bis ein Nd. von MnO_2 noch 20 Min. bestehen bleibt. Cr und Vd werden auf titrimetrischem Wege bestimmt. Eine Reihe von Beleganalysen zeigt die Genauigkeit der Bestst. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 574—77. August. [7/6.] Cleveland, O. Lab. of OSCAR TEXTOR.) STEINHORST.

Eugen Deiß und **Hans Leysath**, *Über die Trennung von Eisen und Vanadium nach dem Ätherverfahren*. Die Vff. haben das ROTHESche Verf. (WEDDING, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleißes 1893. 91) zur Trennung von Eisen und Vanadin mittels Ä. abgeändert. Vff. haben nachgewiesen, daß aus salzsauren Vanadinlösungen, insbesondere solchen, die fünfwertiges Vanadin enthalten, wesentliche Mengen von Vanadin mittels Ä. aufgenommen werden. Lsgg. des vierwertigen Vanadins sind in Ä. unl., vorausgesetzt, daß durch etwas überschüssiges Reduktionsmittel, bei Anwendung des käuflichen, fast immer superoxydhaltigen Ä, teilweiser Oxydation zu fünfwertigem Vanadin vorgebeugt wird. Gute Ergebnisse bei der Trennung des Vanadins von Eisen werden erzielt, wenn das ROTHESche Verf. dahin ergänzt wird, daß nach der Hauptausätherung 3—4 mal mit je 10 ccm Äthersalzsäure (D. 1,10) unter Zusatz von wenig reinem H_2O_2 nachgeschüttelt wird. (Chem.-Ztg. 35. 869—71. 10/8. 878—79. 12/8. Großlichterfelde. West. Kgl. Materialprüfungsamt.) STEINHORST.

Clarence N. Wiley und W. A. Ernst, *Schema für die Schnellanalyse von Zement*. Vf. schlagen zur Schnellanalyse von Zement einen ähnlichen Weg ein wie C. HENTSCHEL (Tonind.-Ztg. 35. 265). 0,5 g Zement werden mit W. u. 10 ccm Eisessig ca. 5 Min. unter Erwärmen digeriert, bis zum Verschwinden der rötlichen Färbung gibt man verd. HCl hinzu. Der abfiltrierte Nd. wird bestimmt und das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt und in einem aliquoten Teil zunächst Al und Fe als Hydroxyde ausgefällt. In dem auf 400 ccm aufgefüllten Filtrat wird das Ca als $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bestimmt. In dem auf 200 ccm eingeengten Filtrat wird das Mg als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. In einer zweiten Probe von Zement (1 g) wird H_2SO_4 bestimmt, nachdem zunächst wie oben verfahren ist. In einer Tabelle sind die Resultate von Analysen zusammengestellt, einmal nach dem gewöhnlichen Verf., und ein andermal nach dem neuen Verf. bestimmt. Die Resultate stimmen gut überein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 551—53. August. [15/6.]. Ragland, Ala. Lab. of the Atlantic and Gulf Portland Cement Co.) STEINHORST.

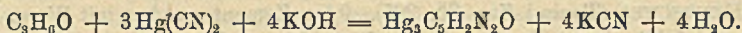
J. Mindes, *Reaktionen mit einem neuen Reagens*. Dasselbe besteht aus 1 Tl. FeCl_3 -Lsg., 1 Tl. A., 3 Tln. H_2O_2 (12%). Da konz. A. von dem Reagens gelb und Ä. grünlichgelb gefärbt wird, sind die Rkk. nur in wss. Lsg. vorzunehmen. Das Reagens gibt mit einer großen Reihe von *Arzneimitteln* charakteristische Farbreaktionen. (Pharm. Post 44. 687—89. 22/8.) BUSCH.

Wilbur L. Scoville, *Nachweis von sehr kleinen Mengen von Nitroglycerin*. Nach Verss. des Vfs. ist Nitroglycerin bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum nicht flüchtig, während bei höherer Temp. Zers. eintritt. Diese Eigenschaft kann zur Best. des Gehalts von konz. Lsgg. benutzt werden. Übereinstimmung mit anderen Methoden gut. Für die Best. von kleinsten Mengen gibt Vf. folgende Vorschrift: Abdampfen der Lsg. im Vakuum. Der Rückstand wird in 2 ccm einer 1%ig. Lsg. von Phenoldisulfonsäure gel. u. im Colorimeter 10 Min. stehen gelassen. Als Vergleichsflüssigkeit gilt eine Lsg. von 0,722 g geschmolzenem KNO_3 zu 1000 ccm. 1 ccm enthält 0,0001 g als Nitrat, 1,2 ccm entsprechen 0,00065 g Nitroglycerin. (Amer. Journ. Pharm. 83. 359—64. August.) GRIMME.

H. Scott-Wilson, *Eine Methode zur Bestimmung von Aceton in tierischen Flüssigkeiten*. Die mit der unten beschriebenen Methode ausgeführten Bestst. ergaben folgende Feststellungen über die *Ausscheidung von Aceton im normalen Organismus*. Die Tagesmenge beträgt 2—4 mg. Sie variiert bei verschiedenen Individuen. Bei derselben Person ist sie ziemlich konstant; durch große Arbeitsleistungen wird sie bisweilen gesteigert. Es existiert kein Zusammenhang zwischen Acetonausscheidung u. Harnmenge. Das Verhältnis Aceton (mg) : N (g) bleibt annähernd konstant, doch existieren Schwankungen von 0,96—1,62 u. 0,84—1,73. Die Abhängigkeit des Verhältnisses von der N- und von der Acetonexkretion ist deutlich ersichtlich, Veränderungen der Harnmenge haben jedoch keinen Einfluß. Bei stündlichen Bestst. wurde bei normaler Kost eine enge Übereinstimmung der Verhältniszahlen erhalten. Die geringen Schwankungen (0,82—1,13) scheinen unabhängig von entsprechenden Schwankungen in der Acetonausscheidung. Eine durch Einnahme einer eiweißreichen Mahlzeit verursachte Zunahme der N-Ausscheidung ist von einer ähnlichen Steigerung der Acetonausscheidung begleitet. Der Parallelismus ist jedoch kein absoluter, denn die Acetonausscheidung ist in den ersten 3—4 Stdn. nach der Einnahme der Mahlzeit größer, als einer einfachen Abhängigkeit von der N-Ausscheidung entsprechen würde. Auch Einnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verursachte eine beträchtliche Zunahme der ausgeschiedenen Acetonmenge.

Die zur Acetonbestimmung verwendete Methode beruht auf der von MARSH u.

STRUTHERS (Journ. Chem. Soc. London 87. 1878; C. 1906. I. 657) beschriebenen B. einer unl. Verb. aus Aceton und $Hg(CN)_2$ nach der Gleichung:



Durch die B. der KCN ist eine Reversibilität der Rk. bedingt. Diese kann vermieden werden, bei Verwendung einer alkal. $Hg(CN)_2$ -Lsg., die mit frisch gefälltem HgO geschüttelt und filtriert worden war, oder bei Verwendung einer mit $AgNO_3$ versetzten alkal. $Hg(CN)_2$ -Lsg. In beiden Fällen scheint das, als basisches Mercuricyanid gel. HgO , das während der Rk. gebildete KCN durch Umwandlung in $Hg(CN)_2$ für den quantitativen Verlauf der Rk. unschädlich zu machen. Ferner ist es möglich, daß im 2. Falle $AgCN$, gebildet nach der Gleichung:



mit dem KCN eine komplexe Verb. eingeht. Die unter diesen Bedingungen erhaltene *Hg-Acetonverb.* enthält 5 Atome Hg und entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_3H_6O + 2Hg(CN)_2 + 3HgO = C_3OHg_5C_4N_4 + 3H_2O$. Es wird ihr die Formel $Hg \begin{matrix} \diagup C(HgCN)_2 \\ \diagdown O \\ \diagup C(HgCN)_2 \end{matrix}$ zugeschrieben. Für die Zwecke der Acetonbest.

wird die Verb. mit Salpeter-Schwefelsäure bei Ggw. von $KMnO_4$ zersetzt u. das Hg bei Ggw. von Fe-Alaun, analog wie bei der VOLHARD'schen Ag-Best., mit KCNS titrimetrisch bestimmt.

Auf dieser Grundlage gestaltet sich die Acetonbestimmung folgendermaßen: 100 ccm Harn (oder weniger bei abnorm hohem Acetongehalt) werden mit 25 g entwässertem Na_2SO_4 u. 1 ccm konz. H_2SO_4 in einen Rundkolben gebracht, der ein nach außen kommunizierendes, während der Dest. verschlossenes Zuleitungsrohr u. ein mit einem weiteren Kolben verbundenes Ableitungsrohr trägt. Dieser zweite Kolben enthält 10 ccm 40%ig. Soda und ist durch einen absteigenden Kühler im Zusammenhang mit dem Reaktionsgefäß, das 10 ccm Reagens [aus 0,5 g $Hg(CN)_2$, 9 g NaOH, 60 ccm W., 20 ccm 0,7268% $AgNO_3$] enthält. Werden mehr als 0,4 mg Aceton erwartet, so muß die Menge des Reagens entsprechend vergrößert werden. Durch Kochen wird aus dem Harn das freie Aceton und das, aus Acetessigsäure gewinnbare, durch die vorher erhitzte Sodalsg. getrieben, welche Phenole, flüchtige SS. und andere mit dem Reagens reagierende Substst. zurückhält. Nach dem Auftreten der ersten Trübung in der, die Hg-Verb. enthaltenden Vorlage wird noch 5 Min. weiter destilliert. Probebestimmungen erwiesen diese Kochdauer als genügend, während länger währendes Erhitzen weitere, wahrscheinlich auf sekundärem Wege entstandene geringe Acetommengen lieferten. 10 Min. nach Beendigung der Dest. werden einige Tropfen einer Talkemulsion zugefügt und in einem mit dicken Filtrierpapier belegten Goochtiegel klar filtriert. Der Nd. wird mit dem Papier in einen Erlenneyerkolben gebracht u. mit ca. 10 ccm Säuremischung (40% NO_2H , 5% H_2SO_4 , 55% W.) u. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. $KMnO_4$ gekocht, bis die braune Färbung nach ca. 1—2 Min. völlig verschwunden ist. Erfolgt die Entfärbung nach wenigen Sek., so ist ein weiterer ccm $KMnO_4$ erforderlich. Zur oxydierten Fl. werden 2 ccm einer gesättigten Fe-Alaunlg. gegeben u. mit einer titrierten KCNS-Lsg. (1 ccm = 1 mg Hg) versetzt, bis an den suspendierten Filtrierpapierfasern eine braunrote Färbung erscheint. 1 mg Hg entspricht 0,058 mg Aceton. — Hat der zu untersuchende Harn während 24 Stdn. gefault, oder wird er vor der eigentlichen in saurer Lsg. erfolgenden Best. 3 Stdn. in alkal. Lsg. destilliert, so wird die gefundene Acetonmenge, wahrscheinlich infolge sekundärer Zersetzungs Vorgänge, um 7—21% größer. — Das Hg-Reagens kann auch zum *qualitativen Nachweis eines abnormen Acetongehaltes in der Atemluft* verwendet werden. (Journ. of Physiol. 42. 444—70. 15/7. Oxford. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

P. A. Yoder, *Eine polarimetrische Methode zur Bestimmung von Äpfelsäure und ihre Verwendung bei Produkten aus Zuckerrohr und Ahorn*. I. Experimentelle Grundlage der Methode. Vf. hat eine Bestimmungsmethode für Äpfelsäure beruhend auf ihrer Linksdrehung ausgearbeitet und weiter ein Verf. zur Best. von Äpfelsäure u. Weinsäure nebeneinander in Naturprodd. Einleitend sind die Verf. zur Best. von Äpfelsäure neben anderen SS. zusammengestellt. Eine 1%ig. Lsg. von Äpfelsäure — Uraniumverb., auf Uranium berechnet — ergab bei 20° eine Linksdrehung von 29,7° für weißes Licht (— 28,9 für Na-Licht) bei Verwendung der VENTZKESchen Zuckerskala. Eine 3,043%ig. Lsg. der freien S. ergab eine Drehung von 0,13 % der Lösung: $[\alpha] = -2,25^\circ$. Die größte Drehung wird erhalten, wenn Lsgg. benutzt werden, die auf 1 Atom Äpfelsäure 1,25 Atom U enthalten. In einer großen Zahl von Tabellen sind die Einflüsse auf die Drehung zusammengestellt, die Zusätze von SS., Alkalien u. Salzen ausüben. Die Mineralsäuren üben einen großen Einfluß aus, während die organischen SS. nur von geringem Einfluß sind. Auch Zucker (Saccharose, Dextrose und Lävulose) haben keinen Einfluß auf die Drehung. Mit steigender Temp. nimmt die Drehung um 0,03° VENTZKE pro ° C. ab. Für Weinsäure ermittelte Vf. die Drehung $[\alpha]^{27,5} = +16,3^\circ$. Die Weinsäure — Uraniumverb. — zeigt in 1%ig. Lsg. eine Rechtsdrehung von 26,1°. Die genauere Ausführung der Best. ist im Original einzusehen.

II. Trennung von Äpfelsäure von Ahorn- u. Zuckerrohrprodukten. 50 g Sirup werden mit der nötigen Menge 1-n. oder 2-n. KOH neutralisiert (Probe vorher mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert). Nach dem Auffüllen auf 15 ccm werden 10 ccm Bleiacetat (D. 1,25) und 150 ccm neutraler 95%ig. A. hinzugefügt.

Nach tüchtigem Durchschütteln und 3-stünd. Stehen wird filtriert und der Nd. mit 75%ig. A. gewaschen. Der Nd. wird zunächst mit H₂S frei von Blei gemacht. Das Filtrat wird eingeeengt und auf 50 ccm aufgefüllt und der Äpfelsäuregehalt bestimmt. Auf 20 ccm Lösung werden zweckmäßig 0,7 g Uranylacetat benutzt. Ähnlich verläuft die Best. bei Verwendung von Ba anstatt Pb. In einer Tabelle sind die Ergebnisse einer Reihe Zuckerrohr- und Ahornbest. zusammengestellt. Die Resultate der beiden Verf. sind die gleichen. Der Gehalt an Äpfelsäure von 6 untersuchten Proben schwankt zwischen 0,01 und 0,53%. Zuckerrohr hat nur geringen, unter 0,05% liegenden Gehalt an Äpfelsäure, Ahorn dagegen 0,26—0,53%. Die Polarisationsmethode dürfte sich eignen zum Nachweis von Verfälschungen in Naturprodd. Wenn in einem Gemisch von Weinsäure und Äpfelsäure neben der Drehung ein anderer Wert bestimmt werden kann, so hat man die Grundlage für die Berechnung jeder S. x seien die g Äpfelsäure in 100 ccm der Lsg. und y die der Weinsäure. n seien die ccm n. KOH, die gebraucht werden, um die SS. in 100 ccm Lsg. zu neutralisieren. m sei die Drehung in einem 20 ccm Rohr in Ventzkegraden, erhalten durch die Uranylverb. Es ist dann:

$$n = \frac{x}{0,067\ 03} + \frac{y}{0,075\ 03} \quad \text{und} \quad m = 25,16\ y - 29,27\ x,$$

wenn man die Drehung bei 27,5° für eine 1%ig. Äpfelsäure = — 29,27° VENTZKE und für eine 1%ig. Weinsäurelsg. = 25,16° VENTZKE setzt. Somit:

$$x = 0,032\ 87\ n - 0,017\ 41\ m \quad \text{und} \quad y = 0,038\ 24\ n + 0,019\ 49\ m.$$

Die Arbeit ist in der Louisiana Sugar Experiment Station in Audubon Park, New Orleans begonnen und privat beendet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 563—74. August. [17/4.] Washington D. C. Bureau of Chemistry.) STEINHORST.

Heinrich Fincke, *Beiträge zur Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungsmitteln*. (Vortrag auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher

Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911.) II. (I. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 1; C. 1911. I. 927). 1. Zur *Best. kleiner Mengen Ameisensäure* (Bruchteile eines mg) wird der Nd. des Hg_2Cl_2 nicht wie früher (l. c.) angegeben im Goochtiegel, sondern auf gewogenem Filter gesammelt und mit W., A. und Ä. ausgewaschen. Das Trocknen des Filters für sich wie auch mit Nd. geschieht 2 Stdn. im Wassertrockenschrank und 6—12 Stdn. über P_2O_5 . — 2. Durch Verss. über die Flüchtigkeit der Ameisensäure mit Wasserdampf (vgl. RICHMOND, The Analyst 33. 305; C. 1908. II. 1087) gewinnt Vf. Anhaltspunkte, um die Menge des Destillates dem Volumen der Lsg. anzupassen; letzteres ist möglichst klein zu nehmen, und jede unnötige Verdünnung zu vermeiden. — 3. Die Fehlerquellen des HgCl_2 -Verfahrens. Theoretisch können Fehler durch SS. bedingt werden, die in das Kalkfiltrat übergehen und entweder HgCl_2 reduzieren (wie SO_2) oder unl. Hg-Verbb. (wie Salicylsäure) liefern. Da eine wirkliche Trennung der Ameisensäure von den hier in Betracht kommenden SS. zurzeit nicht durchführbar ist, verwendet Vf., in Anbetracht der Beständigkeit der Ameisensäure gegen Reduktionsmittel, Reduktionsvorgänge, um wenigstens einen Teil der störenden Verbb. unschädlich zu machen. Bei der Durchprüfung einer Anzahl von SS., hauptsächlich der für den Nahrungsmittelchemiker wichtigen (vgl. Original), ergab sich, daß eine Reduktion zum Zwecke der Unschädlichmachung nur bei ganz vereinzelt SS. notwendig und zweckmäßig ist; als geeignetstes Mittel hierfür erwies sich Zn in schwefelsaurer Lsg. Das HgCl_2 -Verf. zur Best. der Ameisensäure nach der Ausführung des Vfs. (l. c.) kann nur in verhältnismäßig wenigen Fällen zu Irrtümern führen und ist dem KMnO_4 -Verf. weit überlegen. Als Fehlerquellen kommen nach den bisherigen Verss. für den Nahrungsmittelchemiker eigentlich nur in Betracht: SO_2 , Glyoxylsäure und einige aromatische SS. Bestehen Zweifel, ob eine Hg_2Cl_2 -Ausscheidung durch Ameisensäure verursacht ist, und gibt wie bei Ggw. von Oxyssäuren auch das CO-Verf. keine Sicherheit darüber, so ist das Kalkfiltrat der Behandlung mit einem Reduktionsmittel (Na-Amalgam oder Zn und H_2SO_4) zu unterwerfen und dann die Fl. unter Zusatz von NaCl und Na-Acetat und unter nachträglicher Zugabe von HCl und HgCl_2 zu erhitzen. Die Befürchtung, daß durch die Reduktion aus SS. Stoffe gebildet werden könnten (Aldehyde), die HgCl_2 reduzieren, ist theoretisch unbegründet und hat sich auch bei dahingehenden Verss. als nichtig erwiesen.

4. Über den Ameisensäuregehalt von Essig und Essigessenz. Die *Best. der Ameisensäure in Essig und Essigessenz* geschieht bei fertigem Essig oder gefärbter Essigessenz, also bei Lsgg. mit Extraktivstoffen nach dem Durchdestillationsverf. des Vfs. (es werden Mengen, die 5—10 g Essigsäure enthalten, verwendet und nach Zusatz von 0,2—0,5 g Weinsäure destilliert), bei farbloser Essigessenz derart, daß man 10 ccm der Essigessenz mit W. zu 100 verd., mit 5 g Na-Acetat versetzt und in dieser Lsg. die Ameisensäure direkt bestimmt. Nach den Ergebnissen der Verss. (vgl. Original) ist der Ameisensäuregehalt des Gärungsessigs entweder gleich Null oder doch gering, dagegen erheblich bei fast sämtlichen untersuchten Proben Essigessenz (bei 28 Proben 0,39—12,04 Tle. Ameisensäure auf 1000 Tle. Gesamtsäure). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 22. 88—104. 15/7. [27/5.]* Cöln. Nahrungsmittel-Unters.-Anst. d. Stadt.) RÜHLE.

W. D. Treadwell, *Über die Titration von Cyankalium neben Ferrocyanalkalium*. Während sich KCN neben KCl und KCNS nach LIEBIG (LIEBIGS Ann. 77. 102) in der Weise bestimmen läßt, daß man zu der ammoniakfreien, schwach alkal. Lsg. tropfenweise Silbernitrat bis zur ersten Trübung von Cyansilber zufüßen läßt, wobei 1 Mol Ag 2 Mole KCN anzeigen, versagt diese Methode gänzlich bei der Titration von KCN neben Ferrocyanalkalium, welches auf das Cyansilber lösend

einwirkt, wohl infolge von Komplexsalzbildung. Vf. hat in vorliegender Arbeit die Brauchbarkeit der modifizierten LIEBIGSchen Methode, die auf Zusatz von KJ (vgl. DENIGÈS, Ann. Chim. et Phys. [7] 6. 381; SHARWOOD, Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 400; C. 95. II. 1060; 97. II. 68) beruht, und ihre Anwendbarkeit bei Ggw. von Ferrocyankalium untersucht. Seine Verss. zeigen, daß man KCN neben Ferrocyankalium in verd., schwach alkal. Lsg. mittels AgNO_3 und Zusatz von ca. 0,1 g KJ als Indicator genau titrieren kann. Lösliche Ferricyanide wirken auch in alkal. Lsg. oxydierend auf KCN ein. Das sich hierbei bildende Cyanat an sich beeinflußt nicht die Titration des Cyanids.

Maßgebend für das erste Auftreten einer Silbersalztrübung bei der Titration ist die Silberionenkonzentration in der Lsg. Sowie durch Vergrößern derselben das Löslichkeitsprod. des schwerstlöslichen Silbersalzes überschritten wird, entsteht die erste Trübung. Vf. hat die Änderung der Silberionenkonzentration während der Cyanidtitration auf elektrometrischem Wege messend verfolgt und dabei auch die Wirkungsweise von Stoffen wie NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ untersucht. Näheres siehe Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 219—25. 7/7. [24/4.] Charlottenburg. Techn.-chem. Inst. d. K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Marcel Delépine und René Sornet, *Trennung und Bestimmung des Ammoniaks und Pyridins*. Die Eigenschaft des Pyridinchlorhydrats, bei Wasserbadtemp. langsam, aber vollständig flüchtig zu sein, während das NH_4Cl bei dieser Temp. konstantes Gewicht zeigt, läßt sich zur Trennung der beiden Basen nicht benutzen, weil das Pyridin stets etwas NH_3 mitreißt. Auch liefert die Titration des Pyridins, bezw. des Pyridin-Ammoniakgemenges wegen des unscharfen Farbenschlages unsichere Resultate. Es gelingt dagegen, NH_3 und Pyridin nach der Methode von GERRESHEIM zu trennen. Anstatt das Pyridin nach FRANÇOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 324; C. 1903. II. 742) als Chloraurat zu bestimmen, dampft man es mit überschüssigem PtCl_4 zur Trockne, entfernt den PtCl_4 -Überschuß in der Kälte durch ein Gemisch aus 1 Tl. absol. A. u. 3 Tln. absol. Ä. und verascht den Rückstand: der Koeffizient $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{Pt}$ beträgt 0,81. Bei der Best. des Pyridins als Chloraurat darf man das Gemisch von salzsaurer Pyridinlsg. und überschüssigem AuCl_3 auf dem Wasserbade nicht völlig zur Trockne dampfen, um eine teilweise Reduktion zu Au, bezw. unl. Chlorür zu vermeiden, sondern muß den Rest der Fl. im Vakuum über H_2SO_4 u. KOH verdunsten, eine Vorsichtsmaßregel, die beim PtCl_4 unnötig ist.

In die das NH_3 u. Pyridin, sowie etwas HCl enthaltende Fl. gibt man nacheinander 50—100 ccm 3%ig. HgCl_2 -Lsg., 30 ccm 20%ig. Sodalsg. und 5—10 ccm 40%ig. Natronlauge, füllt auf 500 oder 1000 ccm auf, läßt absetzen, filtriert rasch $\frac{9}{10}$ — $\frac{9}{10}$ der Fl. ab und destilliert 150 ccm über, welche das gesamte Pyridin enthalten. Das Destillat, welches $\frac{9}{10}$, bezw. $\frac{9}{10}$ des gesamten Pyridins enthält, wird in etwas HCl aufgefangen, mit einem geringen Überschuß von AuCl_3 oder PtCl_4 versetzt und weiter wie oben angegeben behandelt. Den Quecksilberniederschlag, welcher das gesamte NH_3 enthält, sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn 3 bis 4 mal mit einer Lsg. von 10 g Soda und 10 g NaOH pro l nach, bringt Filter samt Inhalt in einen Destillierkolben, gibt 50 ccm 20%ig. Na-Hyposulfitlg. hinzu und destilliert 200 ccm ab, die in verd. HCl aufgefangen werden. Man dampft die Lsg. zur Trockne und wägt das zurückbleibende NH_4Cl . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 706—10. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. Straub, *Reaktionen auf Zuckercouleur und Malvenfarbstoff mit einer Lösung von Zinnchlorür und essigsauerm Kalium*. I. Zuckercouleur; verdünnen der betreffenden Lsg. bis Farbentiefe des Weißweines, erwärmen mit 3 ccm Zinnchlorür-

lsg. (1%) und 0,5 g Kaliumacetat bis zur Flockenbildung. Bei Anwesenheit von Zuckercouleur ist der Nd. gelb gefärbt. — II. Malvenblüten: Versetzen des wss. Blütenauszuges von der Farbtiefe von Rotwein mit 5 cem Zinnchlorürlsg. (1%) und 2—3 g Kaliumacetat in der Wärme. Grünblauer Nd. Zum Nachweis in Wein fällt man fraktioniert, bis der grünblaue Nd. erscheint. (Pharm. Zentralhalle 52. 868. 17/8.) GRIMME.

L. und J. Gadais, *Analyse des Lakritzensaftes*. Man bestimmt zunächst in einer Durchschnittsprobe den Wassergehalt (bei 100°), das in W. Unl. u. die Gesamtsache u. sodann den Glycyrrhizingehalt wie folgt. Man löst 5 g einer Durchschnittsprobe in 50 cem sd. W., läßt erkalten, füllt wieder auf 50 cem auf, setzt 100 cem 95%ig. A. hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, dekantiert die klare Fl., filtriert den Rest, wäscht dreimal mit je 15 cem verd. A. nach u. dampft die gesamte Fl. in einer Porzellanschale auf 25 cem ein. Diese 25 cem Rückstand bringt man in ein Becherglas, wäscht mit 25 cem W. nach, setzt 5 cem W., welches 1,8 cem HCl von 22° Bé. enthält, hinzu, läßt 12 Stdn. stehen, dekantiert, wäscht dreimal mit je 10 cem W., welches auf +2° abgekühlt ist, nach, gibt 0,5 cem NH₃, D. 0,922, hinzu und trocknet das Glycyrrhizinammonium bei 100° bis zum konstanten Gewicht. — Den bei der ersten Filtration im Filter verbliebenen Rückstand an Gummi, Schleim und Eiweiß trocknet man gleichfalls bei 100° u. wägt.

Eine raschere, für praktische Zwecke genügend genaue Methode der Glycyrrhizinbest. besteht darin, 10 g Lakritzen in 100 cem sd. W. zu lösen, die Lsg. nach dem Erkalten auf 100 cem wieder aufzufüllen, 170 cem 95%ig. A. zuzusetzen, unter fließendem W. abzukühlen, mit 95%ig. A. auf 301 cem aufzufüllen, nach 2 Stdn. 150 cem abzufiltrieren und dieses Filtrat wie oben weiter zu verarbeiten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 741—43. 20/7.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz, *Nachweis von Alaun in Mehl und Brot*. Der Nachweis wurde colorimetrisch geführt nach der Methode von CLAES, jedoch erwies es sich im Laufe der Unterss. als zweckmäßig, den Auszug von Campecheholz durch eine 1%ig. Lsg. von Hämatoxylin in 50%ig. A. zu ersetzen. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Apoth.-Ztg. 26. 687—89. 19/8. Berlin. Nahrungsmittelchem. Abt. des Pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

E. Baier, *Beurteilung von Milch- und Rahmschokolade*. (Vorschläge des betreffenden Ausschusses zur Beschlußfassung auf der 10. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911.) Die Vorschläge betreffen in ihrer endgültigen Fassung die Begriffsbest. und Bezeichnung solcher Prodd. Der Fettgehalt der verwendeten Vollmilch soll mindestens 3%, der des Rahms (Sahne) mindestens 10% betragen. Kommen Milch oder Rahm in eingedickter oder trockener Form (als Pulver) zur Verwendung, so muß die Zus. der Zusätze diesen Anforderungen entsprechen. Da ein Rahmpulver mit 55% Fettgehalt zurzeit nicht hergestellt werden kann, so ist bis auf weiteres als Normalware von Rahmschokolade noch ein Erzeugnis anzusehen, daß mindestens 5,5% Milchfett in Form von Rahm oder Rahm nebst Milch enthält. Milch- und Magermilchschokolade sollen mindestens 12,5% Milch-, bezgl. Magermilchtrockenmasse, Rahmschokolade mindestens 10% Rahmtrockenmasse enthalten. Milch- oder Rahmbestandteile dürfen nur an Stelle von Zucker treten; der Gehalt an Kakaomasse muß demjenigen der Schokolade entsprechen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 121—25. 15/7. [27/5.*] Berlin.) RÜHLE.

Otto Röhm und Max Goldmann, *Zum Nachweis des Trypsins im Hundekot*. Vff. nehmen Stellung zu der Arbeit von EBERLE u. KRALL (S. 395), da RÖHM als

erster die spezifische Eigenschaft des Pankreasauszuges, gleich den Kotbeizen den sog. „Grund“ oder „Schmutz“ der Blößen aufzulösen, erkannt und technisch verwendet hat. Es wird zunächst darauf hingewiesen, daß bereits von WOOD (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 1010 [1898]) Enzyme aus Hundekot in Substanz dargestellt worden sind, und weiter gezeigt, daß der von EBERLE und KRALL geführte Nachweis der Pankreastryptase im Hundekote nicht schlüssig ist, da die Antigenrk. nach JOCHMANN und KANTOROWICZ (Münch. med. Wehschr. 55. 728; C. 1908. I. 1637) zur Unterscheidung zwischen Pankreastryptase u. Leukoprotease versagt und nach OPPENHEIMER („Fermente“, Bd. 2, S. 188) wahrscheinlich alle angeblichen Trypsinwrkkg. im Kot auf Leukocyten, bezgl. die von diesem produzierte Leukoprotease, zu beziehen sind; außerdem ist Trypsin, ebenso wie Pepsin, artspezifisch (vgl. OPPENHEIMER „Fermente“, Bd. 1, S. 72). Daß Trypsin in der Tat im menschlichen und im Hundekote vorkommt, ist bereits von SCHLECHT (Münch. med. Wehschr. 55. 725; C. 1908. I. 1637) nachgewiesen und von KOSLOWSKY (Diss. Greifswald 1909) bestätigt worden. Übrigens konnte schon vorher, infolge der eingangs bereits erwähnten Erkenntnis des einen der Vf. über die Wrkg. des Pankreasauszuges beim Beizen (DRP. 200519) kaum zweifelhaft sein, daß der Hundekot Pankreastryptase enthält. — Polemik. (Collegium 1911. 265 bis 268. 22/7. 269—71. 29/7. [21/6.] Darmstadt. Lab. der Firma RÖHM & HAAS.)

RÜHLE.

Th. Schumacher, *Beurteilung von Essig*. (Vorschläge des betreffenden Ausschusses zur vorläufigen Beratung auf der 10. Hauptversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden am 26. und 27/5. 1911.) Es werden Begriffserklärungen und Grundsätze für die Beurteilung gegeben. Danach ist Essig das durch die sog. Essiggärung aus alkoholhaltigen Fll. gewonnene Genuß- und Konservierungsmittel, das je nach den verwendeten Rohstoffen unterschieden wird in Branntwein-, Wein-, Bier- usw. Essig. Als Ersatz für Essig findet verd., durch Zerlegung essigsaurer Salze gewonnene Essigsäure Verwendung; Essigessenz ist eine mindestens 60%ig. Essigsäure. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 104—9. 15/7. [27/5.*].)

RÜHLE.

F. Edelstein und E. Welde, *Über die quantitative Bestimmung flüchtiger Fettsäuren*. (Notiz zu gleichlautender Arbeit von R. S. Mc Caughey.) (Vgl. S. 643.) Gegenüber den Angaben der zitierten Arbeit betonen Vf., daß die Methode von WELDE (Biochem. Ztschr. 28. 504; C. 1910. II. 1836) auch für Best. der gebundenen, flüchtigen Fettsäuren gute Resultate gibt. Zum Beweise führen sie Faecesanalysen von STAFFORD MC LEAN und von V. CSONKA an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 152—56. 14/7. [14/6.] Berlin. Kaiserin Augusta Viktoriahau zur Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit im Deutschen Reiche.)

KEMPE.

Eng. Grandmougin, *Die Spektroskopie im Dienste der Coloristen*. Leicht verständliche Ausführungen über Spektroskopie im allgemeinen und den spektroskopischen Nachweis von Farbstoffen. (Elsässisches Textil-Blatt Gebweiler 1911. 24 Seiten. Sep. v. Vf.)

HÖHN.

Debourdeaux, *Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten*. (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 382; C. 1910. II. 1097.) Um die früheren Beobachtungen zu bestätigen und zu beweisen, daß das unl. Morphin tatsächlich in den Rückständen sich vorfindet, hat Vf. die Bestimmungsmethoden von 6 verschiedenen Pharmakopöen nachgeprüft, wobei er folgendes feststellte: Der Morphingehalt eines als solches zu verwendenden Opiums muß unter Benutzung

von Ätzkalk zum Freimachen des Alkaloids aus seinen unl. Verbb. bestimmt werden, damit der wirkliche Morphinwert erhalten wird. Die Präparate der deutschen, belgischen, schweizerischen u. amerikanischen Pharmakopöen, in denen das Opium als solches verwendet wird, werden alsdann hinsichtlich ihres wirklichen Morphingehaltes gleichwertig mit denjenigen der französischen, englischen u. spanischen Pharmakopöen. — Der Morphingehalt des zur Darst. von fl. wss. oder alkoh. Opiumpräparaten oder Extrakten dienenden Opiums muß unter Benutzung von reinem W. als Lösungsmittel ermittelt werden. Die Wassermenge ist im Maximum auf die zehnfache Gewichtsmenge des Opiums zu bemessen. Man bestimmt so nur dasjenige Morphin, welches bei der Herst. der Präparate direkt in das Lösungsmittel übergeht. — Das beste Bestimmungsverf. ist dasjenige, welches auf der Verwendung von NH_4Cl beruht. Damit jedoch das NH_3 , welches das Morphin ausfällen soll, freigemacht wird, muß, soweit es sich um Opiumpräparate handelt, welche durch einfaches Ausziehen des Opiums mit W. bereitet werden, oder Bestst. des l. Morphins in Frage kommen, dem Zusatz des NH_4Cl eine Reinigung durch Ätzkalk vorausgehen. Alsdann werden die deutschen Präparate, welche mindestens 10% mehr Morphin enthalten, als diejenigen der anderen Pharmakopöen, diesen entsprechen. — Unter Berücksichtigung des Obigen hat man wie folgt zu verfahren:

Best. des Gesamtmorphins im Opium. Man mischt 15 g Opium mit 6 g gelöschtem Kalk, verreibt das Gemisch mit W. zu einem Gesamtgewicht von 171 g und filtriert nach 2 Stdn. 104 ccm = 105,5 g ab. Zu dieser Fl. gibt man 10 ccm 95%ig. A. und schüttelt, darauf 50 ccm Ä., schüttelt wiederum und schließlich 2 g NH_4Cl , löst dieses durch gelindes Umschwenken auf und läßt das Ganze 24 Stdn. stehen. Hierauf gießt man den Ä. durch einen tarierten Goochtiiegel ab, wäscht die Fl. mit 10 ccm Ä. nach, dekantiert diese ebenfalls, bringt sodann das auskristallisierte Morphin in den Tiegel, wäscht sechsmal mit je 5 ccm mit Morphin u. Ä. gesättigtem W. nach (Filtrat muß chlorfrei sein), trocknet bei 100°, spült das Morphin fünfmal mit je 10 ccm Bzl. ab, trocknet es von neuem bei 100° und wägt.

Best. des l. Morphins im Opium. Man mischt 18 g pulverisiertes Opium mit 144 g W., läßt das Gemisch unter wiederholtem Schütteln 2 Stunden stehen, reibt andererseits 5,30 g gelöschten Kalk mit 29,70 g W. an, mischt beide Fl., läßt 1 Stde. stehen, filtriert 104 ccm = 105,5 g ab und verfährt weiter wie oben. — Best. des Morphins in den Opiumpräparaten. Man dampft 150 g Tinktur auf etwa 45 g ein, bezw. löst 7,5 g Extrakt in 40 g W., reibt diese Fl. mit 6 g gelöschtem Kalk an, verdünnt auf 156 g, filtriert 100 g ab u. verfährt weiter wie oben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 13—18. 1/7. 65—69. 16/7. 105—12. 1/8.)

DÜSTERBEHN.

G. Bertrand und M. Javillier, *Bestimmung des Nicotins*. (Kurze Ref. nach Bull. Soc. Chim. de France, s. C. 1909. I. 876.) Nachzutragen ist folgendes: Handelt es sich um die *Best. des Nicotins in Tabaksaft*, so ist eine Extraktion des Nicotins natürlich unnötig. Man versetzt einfach 5 g des mit W. auf 100 ccm verd. Saftes mit 1 ccm 10%ig. HCl u. verfährt weiter wie l. c. angegeben. Eine vorherige Abscheidung des Nicotins durch Silicowolframsäure ist auch hier notwendig, um den störenden Einfluß des gleichzeitig vorhandenen NH_3 und Methylamins bei der Titration zu vermeiden. Bei angemessener Verdünnung werden NH_3 und Methylamin durch die Silicowolframsäure nicht gefällt; erst bei Ggw. von mehr als 4—5% NH_3 , ein Fall, der in der Praxis nicht vorkommen dürfte, scheidet sich ein Doppelsilicowolframat von Ammoniak und Nicotin ab. In solchen Fällen vermeidet man die B. dieser Doppelverb. durch geeignete Verdünnung. — In den Fällen, wo der Tabaksaft durch mit Pyridin u. Pyridinhomologen versetzte Pflanzensaftes verfälscht worden ist, werden falsche Resultate erhalten, weil das Pyridin

durch die Silicowolframsäure ebenfalls gefällt wird. Man kontrolliert das durch Titration erhaltene Resultat durch eine gravimetrische Best. oder durch eine Best. des Drehungsvermögens. Man fällt die austitrierte Fl. von neuem durch Silicowolframsäure, zweckmäßig in Ggw. von HCl und 1—2% NH_4Cl , zers. den Nd. durch verd. Natronlauge, schüttelt die Fl. dreimal mit Chlf., im ganzen mit 5—10 ccm, aus u. polarisiert. Das spez. Drehungsvermögen des Nicotins in 1—2%ig. Chloroformlsg. beträgt bei 20° 161° 55'. Zers. man den Nd. nicht mit verd. Natronlauge, sondern durch 5%ig. NH_3 , so kann man die mit Chlf. ausgeschüttelte, nicotinfreie Fl. direkt zur gravimetrischen Best. verwenden, indem man sie zur Trockene dampft, den Rückstand glüht und das erhaltene Gewicht des Glührückstandes mit 0,1139 multipliziert. — Die Übereinstimmung der durch Titration, Polarisation u. Wägung erhaltenen Werte ist beim Tabaksaft wegen des gleichzeitigen Gehaltes desselben an anderen Alkaloiden nicht so gut, wie bei reinem Nicotin, aber immerhin genau genug. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 251—56. 15/7.)

DÜSTERBEHN.

J. Jedlička und K. Dlouhy, *Zur Analyse des Eichenholzextraktes*. III. (II. Vgl. Collegium 1908. 331; C. 1908. II. 1212.) 1. ZEUTHENSches Verf. Da die Analysenkommission der „deutschen Sektion“ dem Umstande, ob nach dem ZEUTHENSchen Verf. ein gleicher Gehalt an Nichtgerbstoffen gefunden wird, wie bei dem Schüttelverf., keine so große Wichtigkeit beimessen hat (vgl. PAESSLER, Collegium 1909. 305; C. 1909. II. 1173), haben Vff. das ZEUTHENSche Verf. daraufhin an Eichenholzextrakt geprüft. Nach PAESSLER (l. c.) sind bei 12 Analysen Differenzen zwischen den beiden Verff. gefunden worden, die zwischen -1,2% und +1,2% lagen, also eine Spannung von 2,4%. Vff. haben bei 87 Analysen nach dem ZEUTHENSchen Verf. ausnahmslos immer höhere Werte (im Mittel 0,8%) für die Nichtgerbstoffe gefunden als nach dem Schüttelverf.; für ersteres Verf. wurde das schwach chromierte Freiburger Hautpulver verwendet, für letzteres Hautpulver von MEHNER u. STRANSKY, Sorte R und G, sowie amerikanisches; die Glocke wurde mit 6,5 g trockenem Hautpulver gefüllt und nach PAESSLER u. MEUNIER 50 ccm durchfiltriert; auf das Gesamtgewicht des feuchten Hautpulvers wurden 36,5 g abgesaugt. Bei Vergleichsanalysen mit fertig chromiertem, offiziell nicht zulässigem Hautpulver waren die Unterschiede zwischen beiden Verff. äußerst gering, im Mittel aus 10 Analysen = 0. — 2. Bestimmung des Unlöslichen. Das von PAESSLER u. VEIT (Collegium 1908. 295; C. 1908. II. 1135) empfohlene Verf. haben Vff. für Eichenholzextrakt mit Erfolg verwendet; einige dabei gemachte Erfahrungen werden mitgeteilt. Die Annahme der Vff., daß sich in dem Unl. die mineralischen Bestandteile anhäufen können, erwies sich als unrichtig, dagegen stellte sich heraus, daß der abgeschiedene Schlamm nicht nur aus swl. Gerbstoff, wie PAESSLER u. VEIT voraussetzen, besteht, sondern beträchtliche Mengen Nichtgerbstoff enthält. Man kann sagen, daß der bei den DD. von 1,5—8° Bé. abgeschiedene Schlamm bei Eichenholzextrakt nur aus etwa 80% Gerbstoff besteht, wahrscheinlich aber noch weniger davon enthält. Zum Eindampfen nahmen Vff. nicht eine 1 g Trockengehalt entsprechende Menge Fl., sondern entsprechend den offiziellen Vorschriften die für die gewöhnliche Extraktbest. vorgeschriebenen etwa 0,36 g in 50 ccm Fl.; es scheint auch die Viscosität bei dem Abmessen der stärkeren Aufslgg. berücksichtigt werden zu müssen. Weitere kleinere Abänderungen des Verf. betreffen das verwendete Filtrierpapier und die Filtrierkorrektur. — 3. Veraschen des Extraktes. Der Extrakt wird zunächst in einer Porzellanschale eingedampft und scharf getrocknet und 1 g des Mehles nach dem Nach-trocknen und endgültigem Wägen verascht, was in 1/2 Stde. leicht geschieht. Im Jahre 1910 wurden in Mitrovitzer Eichenholzextrakt 1,1—1,5%, im Durchschnitt 1,3% Asche festgestellt. — 4. Abnormal hohe Nichtgerbstoffe. Es wird auf

ein starkes Nachlassen des Adsorptionsvermögens eines und desselben Hautpulvers bei plötzlichem Eintreten großer Hitze (28—30° im Laboratorium) aufmerksam gemacht, das nach dem Wiedereintreten kühler Temp. wieder normale Werte gab. (Collegium 1911. 253—58. 15/7. [8/6.] Lab. d. Mitrovitzer Eichenholzextraktfabrik.)

RÜHLE.

Urbain J. Thuau und Pierre de Korsak, *Die qualitative Analyse der Gerbstoffe*. Vff. haben die Frage studiert, wie ein reiner Extrakt von einer Extraktmischung zu unterscheiden ist. Handelt es sich um Gemische von Catechol- und Pyrogallolgerbstoffen, so führt die von STIASNY (Der Gerber 1908; Collegium 1908. 419; C. 1908. II. 1832) und von JEAN und FRABOT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 745; Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 289; C. 1907. II. 1078) studierte Rk. mit Formaldehyd allein zum Ziele. In Übereinstimmung mit STIASNY (l. c.) stellen Vff. fest, daß die Rk. aber nur eine qualitative ist, keine quantitative wie JEAN und FRABOT (l. c.) meinen. Weiterhin haben Vff. ihre Unterss. durch Verss. an verschiedenen Extrakten noch ausgedehnt auf Erforschung der Einw. der Art der Entfärbung des Extraktes, sowie der Einw. des Kochens und der HCl für sich. Verwendet wurden dazu zwei stark entfärbte Kastanienextrakte, von denen der eine (1) mit Blut, der andere (2) mit Bleicarbonat behandelt worden war, und ein selbst hergestellter, nicht entfärbter Kastanienextrakt (3). Letzterer gab bei Ausführung der Formalinrk. keinen Nd., der Extrakt 1 eine leichte Trübung, die wohl von etwas Albumin herrührte, der Extrakt 2. einen Nd., der etwa 12% des Extraktes entsprach. Beim Kochen für sich allein blieben die Extrakte klar, beim Kochen mit HCl allein verhielten sich die Extrakte genau wie bei Anstellung der Rk.; deshalb wurde die Trübung bei Extrakt 1 auf Albumin zurückgeführt und bei Extrakt 2 auf Ausscheidung von PbCl₂, das Gerbstoff mit niedrigerissen hatte. Es sind demnach, bevor auf Gehalt an Catecholgerbstoff geschlossen werden kann, vergleichende Verss. mit HCl allein anzustellen, und es ist im Falle dabei ein Nd. entsteht, dessen Menge mit der des bei Anstellung der Rk. erhaltenen Nd. zu vergleichen. — Bei Unterss. über den Nachweis von Mischungen von Gerbstoffen gleicher Art (z. B. Quebracho mit Mangrove, oder Kastanie mit Myrobalanen, Sumach oder Valonea) sind Vff. auf eine Rk. geführt worden, die eine Unterscheidung gestattet, aber noch weiterer Prüfung bedarf. Danach wird der zu prüfende Extrakt mit konz. H₂SO₄ gekocht, vom Nd. abfiltriert und eine 10%ig. Lsg. von AgNO₃ hinzugefügt; bei Mangroveextrakt z. B. entstand hierbei ein weißer Nd., bei Quebrachoextrakt nicht; diese Rk. ist weniger scharf, wenn an Stelle des Kochens mit H₂SO₄ (1) mit Bleiacetat behandelt und der Überschuß daran mit Na₂SO₄ entfernt wird (2). Es geben bei Ausführung der Rk. nach:

	1.	2.
Quebracho	kein Nd.	Trübung
Mangrove	Nd.	Nd.
Eiche	kein Nd.	kein Nd.
Kastanie	kein Nd.	kein Nd.
Valonea	wenig Nd.	kein Nd.
Sumach	Nd.	Nd.
Myrobalanen	Nd.	Nd.
Gallussäure	Nd.	Nd.
Pyrogallussäure	Nd.	Nd.
Brenzcatechin	Nd.	Nd.

Häufig entsteht bei Zusatz des AgNO₃ nach Behandlung mit H₂SO₄ ein Nd., der sich beim Kochen völlig löst u. aus Silbersulfat besteht. — Oft werden Extrakte

mit sulfittierter Cellulose verfälscht, die durch die Anilinrk., selbst bei Ggw. von nur 3%, erkannt wird. (Collegium 1911. 258—60. 15/7. 262—65. 22/7. [10/6.])

RÜHLE.

J. T. Wood, H. J. S. Sand und D. J. Law, *Die Verwendung des elektro-metrischen Verfahrens zur Bestimmung des Säuregehaltes von Gerblösungen*. Das früher beschriebene Verf. (vgl. SAND und LAW, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 3; C. 1911. I. 691) ist weiter ausgebaut worden und wird an Hand von Abbildungen und zahlreichen Beispielen unter eingehender Berücksichtigung der Versuchsbedingungen u. jeweilig zu treffenden Maßnahmen beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 872—77. 31/7. [29/5.*])

RÜHLE.

Josef Schneider und Adolf Seiwerth, *Beiträge zur qualitativen Gerbstoffprüfung*. I. Vf. haben die zur Prüfung von Gerbeextrakten verwendete Ausfärbung mit Garancinestreifen (vgl. PAESSLER, Collegium 1906. 287; C. 1906. II. 1022) einer systematischen Unters. unterzogen; die Ausfärbungen geschahen mit selbst-erzeugten Gerbmaterialauszügen auf mit 27 Metallsalzen vorgebeizter Baumwolle, und zwar einmal direkt, einmal nach vorhergehender Reduktion mit Natriumhydro-sulfit und einmal nach vorhergehendem Zusätze einer Spur NaOH und 2-stdg. Oxy-dation mit einem durchgesaugten Luftstrom. Die Verss. ergeben, daß durch dies Verf. die Gerbstoffe einzeln oder in Gruppen von anderen zu unterscheiden sind; die Färbungen hängen, abgesehen vom Gerbstoffe selbst, nicht nur von der Metallart, sondern auch von der Form ihrer Fixierung auf der Faser ab, besonders von der Oxydationsstufe, der Basizität u. dem Grade der Unlöslichkeit. Die verschiedenen gerbstoffhaltigen Rohmaterialien geben je nach Ursprung, Sorte und Alter etwas abweichende Resultate, dasselbe gilt von den Extrakten. Als Grundlage für eine Beurteilung kann also nur eine größere Menge von Ausfärbungen mit selbst-erzeugten Extrakten bilden. — II. Weitere Unterss. wurden im Anschluß an die Arbeiten von FORMÁNEK (die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper. 2. Auflage, Berlin 1905) mit 23 Gerbmaterialien angestellt; von den Roh-stoffen und festen Handelsextrakten wurden mit W., A., Amylalkohol und Aceton Aufgüsse hergestellt und filtriert, fl. Extrakte wurden mit A. verd., zur Trockene verdampft und der Rückstand mit A., Amylalkohol und Aceton ausgelaugt. Das Ergebnis ist, daß die Gerbmaterialien, mit Ausnahme von Eichen- u. Kastanienholz, für die Prüfung verwendbare Absorptionsspektren geben; als Lösungsmittel haben sich A. und Aceton bewährt, von den von FORMÁNEK vorgeschlagenen Reagenzien NH_3 . Das Verf. wird noch vielfach an frischen u. alten Extrakten geprüft werden müssen, doch wird es nie so genau sein, wie bei den Farbstoffen. (Collegium 1911. 282—88. 5/8. [28/6.*])

RÜHLE.

E. K. Nelson, *Die quantitative Bestimmung von Ketonen in ätherischen Ölen*. Vf. hat mit der von WALTHER (Pharm. Zentralhalle 40. 62; C. 99. II. 942 und Pharm. Zentralhalle 41. 613; C. 1900. II. 970) ausgearbeiteten Methode der Be-stimmung von Ketonen mittels $\text{NH}_2\text{-OH}$ eine Reihe von Bestst. ausgeführt. 20 g $\text{NH}_2\text{-OH}\cdot\text{HCl}$ werden in 30 ccm W. gel. und 125 ccm A. hinzugegeben. 1—2 g Substanz werden unter Rückfluß mit 35 ccm des Reagenses u. 2 g NaHCO_3 gekocht. Nach dem Abkühlen werden 6 ccm HCl hinzugegeben u. mit W. auf 500 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der filtrierten Lsg. wird mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH neutrali-siert (Methylorange als Indicator). Das im Überschuß gebliebene $\text{NH}_2\text{-OH}$ wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein als Indicator) zurücktitriert. Mit Ausnahme von Fenchon lassen sich alle Ketone annähernd quantitativ bestimmen. Vf. hat Carvon, Pulegon, Campher, Thujon, Menthon, Fenchon und Benzaldehyd untersucht. In den meisten Fällen genügt ein Kochen von $\frac{1}{2}$ —1 Stde. Eine Best. des Carvongehalts

des Frauenminzöls ergab nach vorstehendem Verf. nach dem Verf. von LABBÉ u. durch Kochen mit NaHSO_3 übereinstimmende Resultate. Rainfarn-, Wermut-, Krauseminz- und Rosmarinöl sind vom Vf. auf ihren Ketongehalt geprüft. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 588—89. August. [7/6.] Division of Drugs Bureau of Chemistry. U. S. Dept. of Agriculture.) STEINHORST.

Offermann, *Zur Schmelzpunktsbestimmung von künstlichem Asphalt aus Rohpetroleum*. Der Vf. empfiehlt folgendes Verf.: Man schm. den zu entwässernden Asphalt in einer Blechbüchse von 10 mm Höhe, steigert die Temp. auf 150° , taucht das zu beschickende Röhrchen von 6—7 mm lichter Weite ein, so daß dasselbe mit einer 10 mm hohen Asphaltsäule beladen ist, und bringt dieses Röhrchen, mit dem Daumen geschlossen, vorsichtig in ein nebenstehendes, mit W. von 0° gefülltes Glas, worin es 1 Minute verweilt. Nach Beschickung von 5 g Quecksilber taucht man die vom außerhalb befindlichen Asphalt befreite Glasröhre in das vorgesehene Wasserbad und beginnt die Erwärmung bei $+10^\circ$, u. zwar derart, daß die Temp. des W. in 1 Minute um 3° steigt. Bei Asphalten von weniger als 25° Schmelzpunkt beginnt man mit der Erwärmung des Wasserbades bei 0° . — Die Best. nach dieser Vorschrift gibt Differenzen von weniger als $0,5^\circ$ gegenüber etwa 10° bei der älteren Methode von KRÄMER und SARNOW. — Deutsche Asphalte haben selten F. über 90° ; ausländische Hartasphalte haben aber F. 135° und darüber. Als Heizbad für so hoch liegende FF. empfiehlt der Vf. 100%ig. Glycerin. (Petroleum 6. 2117. 2/8. Peine.) BLOCH.

Focke, *Einige ergänzende Befunde zur physiologischen Digitalisprüfung*. Die Befunde verändern an der früher (vgl. S. 400) mitgeteilten Methode nichts. Sie bestätigen jedoch die Angabe SCHMIEDEBERG's (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 313; C. 1910. I. 1935), wonach ein 1%ig. Infus mehr Bestandteile gelöst enthält, als der vom Vf. zur physiologischen Wertprüfung vorgeschlagene 1%ig. (Arch. der Pharm. 249. 323—28. 15/7. [18/5.] Düsseldorf.) GUGGENHEIM.

J. Mindes, *Charakteristische Reaktionen*. Beschreibung einer Reihe von Farbreaktionen verschiedener Arzneimittel. (Pharm. Post 44. 680—81. 18/8.) BUSCH.

R. Gaze, *Über die Identitätsreaktion des Spiritus Aetheris nitrosi nach dem D. A. B. V.* Nach Verss. des Vfs. läßt sich die Rk. am besten wie folgt ausführen: Mischen von 5 ccm FeSO_4 -Lsg. mit 5 ccm konz. H_2SO_4 , überschichten der heißen Mischung mit 5 ccm Spiritus Aetheris nitrosi. (Apoth.-Ztg. 26. 689. 19/8. Marburg.) GRIMME.

C. Braubach, *Analyse der Salben und ähnlicher Zubereitungen*. Ein vollständiger Analysengang. Die Unters. hat zu berücksichtigen: Physikalische Eigenschaften, mkr. Verhalten, qualitative Prüfung auf Metalle, Alkaloide, narkotische Extrakte, Mineralfette, freie Fettsäuren, Harze und Seifen, sowie Natur des Salbenkörpers und die Rk. Beigegeben ist ein Gang zur quantitativen Best. der bei der qualitativen Analyse nachgewiesenen Bestandteile. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Pharmaz. Ztg. 56. 675—76. 23/8. 684—86. 26/8. New York. Analyt. u. bakteriol. Lab. von FRASER & Co.) GRIMME.

Technische Chemie.

Hugh Barr, *Versuche mit einem Sucrofilter*. (Vgl. auch WOLTERS, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 865; C. 1910. I. 1948.) Das untersuchte Filter besteht aus einem

dichten, gleichmäßigen, nach Angabe des Fabrikanten nach einer besonderen Methode mit Tonerde imprägnierten Asbestgewebe. Nach dem Imprägnierungsprozeß entstehen sehr viele feinste Poren, deren 33 000 auf 1 qcm vorhanden sein sollen. Das Gewebe ist über einen zylindrischen Rahmen gespannt; der Hohlzylinder bildet ein kleines Reservoir für das Filtrat. Das Filter war nicht imstande, krankheitskeimfreies W. zu erzielen, wie das ja auch von solchen Filtern von vornherein nicht erwartet werden kann. Das Filter ist aber wohl geeignet, ein W. von Verunreinigungen mancher Art zu befreien und dabei auch eine nicht unerhebliche Herabsetzung der im Rohwasser enthaltenen Keime zu bewirken, letzteres aber auch nur dann, wenn häufig eine Reinigung und Sterilisierung des Filters erfolgt. (Gesundh.-Ingen. 33. 461—62. Glasgow. Staatl. Hyg. Inst. Hamburg.)
PROSKAUER.

H. Stooff, *Abwasserreinigung*. Zusammenfassender Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 817—22. 19/8.) BUSCH.

W. P. Dunbar, *Die neuen Abwasserreinigungsanlagen der Stadt Sheffield*. Eine Beschreibung der geschichtlichen Entw. dieser Frage in Sheffield, der Einrichtungen des gewählten biologischen Verf. und dessen Wrkg. (Gesundh.-Ingen. 33. 413—20. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

Albert Atterberg, *Die Plastizität der Tone*. Vf. erörtert zunächst, auf welche Merkmale sich die Unterscheidung von Ton und Lehm gründet, zeigt dann, was unter „Plastizität“ verstanden worden ist, und bespricht die Methoden, welche zur Ermittlung dieser Eigenschaft verwendet worden sind. Die eigenen Unterss. des Vf. gingen darauf hinaus, die Grenzen festzulegen, bei denen sich die Eigenschaften der Tone ändern, also auf 100 Tle. Ton gerechnet die Wassergehaltsgrenzen zu ermitteln, innerhalb deren der Ton fließt, klebbar oder ausrollbar ist. Diese Grenzbestst. erstreckten sich auf die obere Grenze der Schwerflüssigkeit (die Grenze, bei der ein Tonbrei so wasserreich ist, daß er fast wie W. fließt), die untere Grenze der Schwerflüssigkeit oder die Fließgrenze (die Wassergehaltsgrenze, bei welcher zwei Stückchen Tonbrei, in eine Schale gelegt, beim heftigen Stoßen der Schale nicht länger zusammenfließen wollen), die Klebegrenze (die Grenze, bei welcher der Ton nicht länger klebt), die Ausrollgrenze (die Grenze, bei welcher sich der Ton nicht länger zu Drähten ausrollen läßt), u. die Zusammenhaftbarkeitsgrenze (die Grenze, bei welcher die feuchten Tonstücke sich nicht länger zusammenpressen lassen). Plastisch sind (vgl. S. 71) die Böden, die bei bis zur Fließgrenze steigenden Wassergehalten sich zu Drähten ausziehen lassen. Die Grenzen der Plastizität fallen mit der der Fließbarkeit nach oben und derjenigen der Ausrollbarkeit nach unten zusammen, die Differenz dieser beiden Plastizitätsgrenzwerte — die Plastizitätszahl — gibt den geeigneten Maßstab für die Beurteilung des Plastizitätsgrades ab.

Für die Grenzbestst. wurden folgende Methoden angewendet. Grenze der Schwerflüssigkeit: In einer Porzellanschale mit rundem Boden wird Tonpulver mit W. angerührt, bis die Klebegrenze erreicht wird. Dann wird aus der Spritzflasche unter stetem Umrühren W. zugesetzt, bis die M. zu fließen beginnt, und durch diese mit einem Glasstabe eine Furche gezogen. Verschwindet die Furche binnen $\frac{1}{2}$ Min., so ist die Grenze erreicht. Tonklümpchen entfernt man mittels eines feinen Siebes. Der prozentarisch berechnete Gewichtsverlust des bei 100° getrockneten Breis ergibt die Lage der Grenze (zwischen 180 und 30). — Fließgrenze. In einer Porzellanschale werden etwa 5 g Tonpulver zu einem Brei angerührt und daraus zwei je etwa 1 cm hohe Häufchen gebildet. Fließen die Häuf-

chen an ihrem Fuß bei heftigem Stoßen der Schale gegen die Hand schwach oder kaum zusammen, so ist die Grenze (die Wasserkapazität des Tones) erreicht, anderenfalls wird weiteres Tonpulver zugesetzt. — Die Klebegrenze (Normalkonsistenz der Tontechniker) ist für den Landwirt dort gelegen, wo die Tone nicht länger an den Metallen kleben. Der klebende Tonteig wird mit immer mehr Tonmehl vermischt, bis der Nickelspatel durch Ziehen über die Oberfläche des Tonteiges sich von anhängenden Tonklumpen völlig, wenn auch etwas schwierig befreien läßt. — Ausrollgrenze. Tonteig wird auf einer Papierunterlage unter den Fingern zu Drähten ausgerollt. Die Drähte werden wiederholt zusammengelegt und ausgerollt, bis sie eben zu Bröckchen zu zerfallen beginnen. — Die Schwindungsgrenze wird ermittelt, indem man aus den Tonen mittels Messingformen genau gleichgroße Prismen herstellt, darauf Marken anbringt und deren Abstand kontrolliert, wenn die Prismen freistehend trocknen.

Resultate: Die Fließ- und Ausrollgrenzen sind die wirklichen Plastizitätsgrenzen, zwischen welchen die Tone plastisch sind. Plastisch sind die Böden, welche sich bei oder unterhalb der Fließgrenze zu Drähten ausrollen lassen. — Die Differenz zwischen den Ziffern der Fließ- und Ausrollgrenze — die Plastizitätszahl — ist der beste Maßstab des Plastizitätsgrades. — Nach der verschiedenen Höhe der Plastizitätszahlen lassen sich die Tone in 3 oder 4 Plastizitätsklassen unterbringen. — Die Klebegrenze liegt bei der 1. Plastizitätsklasse (hochplastische Tone) zwischen den beiden Plastizitätsgrenzen und teilt dadurch hier die Plastizität in eine klebende und eine nichtklebende. Bei den geringplastischen Tonen liegt die Klebegrenze meist außerhalb des Plastizitätsgebietes. Niedrige Lage der Klebegrenze erschwert die Bearbeitung der Tone in der Industrie und Landwirtschaft. Durch Zusatz von Sand oder kleineren Mengen organischer Stoffe läßt sich die relative Lage der Klebegrenze erhöhen. (Internationale Mitteilungen für Bodenkunde 1. 4—37. Kalmar. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Wüst, *Über eine Methode der Berechnung des zur direkten Reduktion im Hochofen verbrauchten Kohlenstoffs.* (Metallurgie 8. 385—88. — C. 1911. II. 235.) GROSCHUFF.

Heinrich Leiser, *Die Industrialisierung des Wolframs.* Ausführungen über V. und Gewinnung von Wolfram, Wolframglühlampen, elektrische Öfen, weitere Verwendungsmöglichkeiten von W und Wolframlegierungen, besonders Schnelldrehstähle. (Chem.-Ztg. 35. 665—66. 20/6. 685—86. 24/6. 702—4. 29/6. 714—16. 1/7.) HÖHN.

Francis J. G. Beltzer, *Das Bleichen der Tussahseiden.* Der Vf. gibt eine Methode an, um auf Tussah ein schönes Weiß zu erhalten. Ausführlicheres s. im Original. (Chem.-Ztg. 35. 862—63. 8/8.) BLOCH.

A. Eibner, *Über Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe* (vgl. S. 797). Vf. geht besonders auf den von ihm aufgefundnen beschleunigenden Einfluß des Zinkweiß auf die Lichtunechtheit von Malerfarbstoffen (Zinkweißunechtheit) ein. Daß das Zinkweiß im Licht nicht etwa nur Reduktion einleitet, sondern vielmehr den Eintritt derjenigen Art der Zerstörung zu beschleunigen scheint, zu der der betreffende Farbstoff vermöge seiner chemischen oder physikalischen Beschaffenheit an sich geneigt ist, geht aus folgenden Verss. hervor: Die Verdunkelung von gefälltem und rotem HgO am Licht durch Oxydation wird durch ZnO außerordentlich beschleunigt, unter Glas weniger stark als ohne Glas. — Auf Jodquecksilber scheint Zinkweiß unter Glas anfangs eine Reduktionswrkg. auszuüben und dann die Oxydation des HgJ unter Ausbleichen zu begünstigen, während es ohne Glasbedeckung nur die physikalische Lichtwrkg. auf das HgJ₂ (Übergang in

die gelbe Modifikation) begünstigt. — Silberjodid vergraut am Licht in Mischung mit Zinkweiß sowohl unter Glas, als ohne Glasbedeckung. — Bleisulfid wird mit ZnO unter Glas heller, bei Bleibraun (PbO_2) und Mennige erfolgt unter Glas Aufhellung unter Reduktion, bei Bleioxyd Nachdunkelung, wahrscheinlich unter Oxydation. — Bei Zinnober scheint ZnO die typische Veränderung durch Licht nicht zu beschleunigen, da Mischungen mit Bleiweiß, Kreide, Schwerspat und Lithopone ebenso rasch vergrauen; nach ca. 2 Monaten bleichen jedoch die Zinkweißmischungen sehr stark aus, während die übrigen Ausmischungen grau bleiben. Das ZnO gibt demnach anscheinend zur Oxydation des Zinnobers Anlaß; es leitet den Übergang einer physikalischen Lichtwrkg. in eine chemische ein. — Kobaltgelb wird mit ZnO unter Glas violettgrau (Oxydation), während es ohne Glasbedeckung unverändert bleibt. — Die stark beschleunigende Wrkg. des Zinkweiß auf das Ausbleichen von Pariserblauen unterscheidet sich qualitativ dadurch bestimmt von jener auf die meisten anderen Farbstoffe, daß sie unter Glas, wenn auch nicht ohne Ausnahmen, schwächer ist als ohne Glas. (Chem.-Ztg. 35. 753—55. 11/7. 774—76. 15/7. 786—88. 18/7. München. Versuchsanstalt für Maltechnik.) HÖHN.

H. Cajar, *Über Krappfarbstoffe und Krapplacke*. Vortrag über Herst. und Eigenschaften der Krapplacke aus Krapp und Alizarinlacke. Es ist noch nicht gelungen, den sogenannten echten Krapplack mit allen seinen Eigenschaften aus Alizarin zu erhalten, weil eben der Farbstoff dieses echten Krapplackes im wesentlichen nicht aus Alizarin, sondern aus *Purpurincarbonensäure* besteht. Die Lichtechtheit des Lacks aus Krappwurzeln ist erheblich besser als die von Alizarin- und Purpurinlack. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 173—75. 15/7. [1/4.]*.) HÖHN.

P. Heermann, *Über die Theorie der Seidenbeschwerung*. Gegen SISLEYS Imprägnationstheorie, nach der das durch bloßes Aufsaugen aufgenommene Zinnchlorid beim Waschen hydrolytisch gespalten und so in der Faser fixiert wird, spricht der Einfluß der Art des Fasermaterials bei der „primären Metallbeizung“ und von Beizdauer, Temp., Konzentration und Basicität der Beizbäder und der relativen Beizenmenge auf das Beizergebnis, der Umstand, daß die aufgenommene Beize das Fasermaterial gleichmäßig durchdringt und sich koch-, reib- und staubecht fixiert, daß die Wirksamkeit der Beize nicht zu ihrer hydrolytischen Dissoziation proportional ist, daß die Menge mechanisch anhaftender Beize ohne Einfluß auf das Beizergebnis ist, daß die Temp. des Beizbades während des Beizens merklich ansteigt, und vor allem, daß das Beizbad durch das Beizen trockener Faser an Gehalt abnimmt. Aus den Verss. des Vf. geht hervor, daß die Gesamtheizenaufnahme durch die Faser genau doppelt so groß ist als der Verlust des Beizbades durch die Beizung. Anscheinend wird durch je ein Mol. ausgezogenes Zinnhydroxyd wieder ein Mol. Zinnhydroxyd beim Waschen mitfixiert. (Chem.-Ztg. 35. 829—30. 29/7.) HÖHN.

Kutzbach, *Neuere Erfahrungen in der Ausnutzung von Gaswerksnebenprodukten für Kraftzwecke*. Es wird gezeigt, daß die Gaswerksprodd. *Koksgrus*, *Teeröl*, *Gasölteer* und *Rohteer* die billigste Krafterzeugung ermöglichen. An der Hand praktischer Erfahrungen wird auf die wirtschaftlichen Perspektiven aufmerksam gemacht, welche sich damit der Gasindustrie eröffnen. Die Brennstoffkosten für eine PS-Stunde betragen bei Verwendung von Steinkohle u. Braunkohlenbrikett 1,6 bis 2,0 Pfennige, bei Koksgeneratorgas 1,4—1,6, Braunkohlenbrikettgeneratorgas 1,25, Koksgrusgeneratorgas 0,63—0,88, Teeröl, bezw. Gasölteer 0,86, Teer 0,5 Pfennige. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 805—9. 19/8. [27/5.]*) Masch.-Fabrik Angsburg-Nürnberg.

berg, Akt.-Ges. Vortrag auf d. Hauptvers. d. bayr. Ver. v. Gas- u. Wasserfachm. in Koburg.) LEIMBACH.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 861—62. 8/8. 879—80. 12/8.) BLOCH.

J. Marcusson, *Der chemische Aufbau der hochsiedenden Mineralöle*. Es wurde die Zus. von russischen u. amerikanischen Schmierölen vom Charakter leichter und schwerer Maschinenöle mittels chemischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse werden so zusammengefaßt: *Hauptträger der Schmierfähigkeit von Mineralmaschinenölen* sind die mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden Bestandteile. Die formolitbildenden Anteile der Öle zeigen höheres spez. Gewicht und stärkeres Lichtbrechungsvermögen, aber geringeren Flüssigkeitsgrad als die ursprünglichen Öle. Amerikanische Mineralmaschinenöle sind in der Regel reicher an Jod addierenden ungesättigten KW-stoffen als russische; als Träger des Additionsvermögens kommen nicht nur ungesättigte alicyclische KW-stoffe, sondern auch aliphatische Olefine in Betracht. Russische Öle enthalten mehr gegen rauchende Salpetersäure (bei -10°) beständige KW-stoffe als amerikanische; unter der Einw. der Salpetersäure bilden sich aus beiden Ölarten charakteristische hochmolekulare Dinitroverb. mit einem N-Gehalt von etwa 7%. *Träger der optischen Aktivität des Erdöls* sind im wesentlichen gesättigte KW-stoffe, u. zwar wahrscheinlich kondensierte Naphthene, was in Einklang mit der Cholesterintheorie stehen würde.

Die *Formolitprobe* ändert der Vf. in folgender Weise ab: Man löst 27 g Öl in 50 ccm Normalbenzin, setzt zu dieser Lsg. unter Vermeidung des Schüttelns 30 ccm konz. H_2SO_4 , läßt unter Kühlung mit Eiswasser 15 ccm 40%ige Formaldehydsg. zufließen, schüttelt unter zeitweisem Kühlen so lange, bis keine Erwärmung mehr eintritt, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. stehen, führt in einen mit 200 ccm Eiswasser beschickten Kolben über, spült mit W. nach, übersättigt mit NH_3 , wäscht auf der Nutsche zuerst mit Bzn., dann mit W., trocknet bei 105° und wägt. Die untersuchten amerikanischen Öle gaben höhere Formolitausbeuten (30—33%) als die russischen (10—24%). Die Formolitmenge steigt im allgemeinen mit zunehmendem Flüssigkeitsgrad. — Die Best. der Jodzahl erfolgte nach HÜBL-WALLER; die Höchstzahl bei den russischen war 5,6, die amerikanischen hatten meist über 8—15,3. Das Jodaufnahmevermögen steigt bei russischen Ölen im allgemeinen mit dem Flüssigkeitsgrad. (Chem.-Ztg. 35. 729—31. 6/7. 742—44. 8/7. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) BLOCH.

E. Erdmann, *Der Cedfordgasprozeß. Eine technische Lösung des Problems, Methan aus Kohlenoxyd oder giftfreies Leuchtgas aus Wassergas herzustellen*. Der von dem englischen Ingenieur ELWORTHY 1902 erstmals gefaßte Gedanke, das Reduktionsverf. von SABATIER und SENDERENS auf Kohlenoxyd, insbesondere auf das Wassergaskohlenoxyd anzuwenden, wurde nach dem Tode ELWORTHYS von SABATIER selbst wieder aufgenommen. In eine neue Phase ist aber die technische Lsg. dieses Problems durch die 1909 erfolgte Gründung der Cedford Gas Process Company, Limited, in England getreten, welche in der Idee aus dem Univ.-Lab. f. angew. Chemie in Halle hervorgegangen u. in erster Linie von FRED BEDFORD betrieben worden ist. Zwei Hauptschwierigkeiten waren zu überwinden: 1. mußte der Wasserstoffgehalt im Wassergas gesteigert werden, denn der Reduktionsprozeß verlangt das Volumenverhältnis $CO : H_2 = 1 : 5$, während es im Wassergas 10 : 13 beträgt, 2. mußte die Vergiftung der katalytischen Substanz, des fein verteilten Nickels, durch die schwefelhaltigen Gase u. durch Abscheidung von Kohle infolge der Nebenrk. $2CO + O = C + CO_2$ verhindert werden.

Das gelang nun alles verhältnismäßig sehr einfach, indem man das Wassergas verflüssigte und fraktioniert destillierte, wie man es brauchte. Im Cedfordprozeß enthält das Gas unmittelbar vor der Reduktion als Optimum nur noch 17% CO. Die Temp. bei der Reduktion ist 280—300°. Das fertige Cedfordgas hat folgende Zus.: 0—1,4% CO₂, 0—0,2% CO, 28,3—31,8% CH₄, 60,6—64,8% H₂, 5,8—6,9% N₂. Sein Heizwert schwankt zwischen 4084 und 4293 Cal. Höheren Methangehalt, bis 76% CH₄, kann man erzielen, wenn man das erstmals gewonnene Gas von neuem mit CO versetzt u. durch einen zweiten Nickelapp. sendet. Reines Methan erhält man am einfachsten durch Verflüssigung und fraktionierte Dest. des letzten Gases. Die Kosten für ein Cedfordgas berechnen sich unter Zugrundelegung des englischen Preises von 0,737 Pfennig für 1 cbm Wassergas zu 2,6 Pfennig für 1 cbm.

Ganz besonders macht Vf. auf die Ungiftigkeit des neuen Gases aufmerksam, auf seine hohe Heizkraft, Abwesenheit von Naphthalin u. jeder Spur von Schwefelverbb. und auf seine geringere Explosivität bei hohem Mangangehalt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 737—43. 29/7. Halle a. S.)

LEIMBACH.

W. P. Jorissen, *Ballongas*. Besprechung der Herstellungsmethoden für die verschiedenen zu Ballonfüllungen früher und jetzt benutzten Gasarten. (Chemisch Weekblad 8. 625—37. 19/8. [Juli.] Leiden.)

LEIMBACH.

Dussaud, *Beleuchtung mit Glühlicht, bei der gegenüber Kohlefadenlampen eine sehr bedeutende Ökonomie erzielt wird*. Der Vf. läßt einen Strom von 16 Volt und 1,3 Ampère durch einen dünnen, solenoidförmig aufgerollten Wolframfaden gehen, der aufgerollt einen Raum von 30 cm einnimmt. Mit diesen 20 Watt wird praktisch (ohne Überspannung) derselbe Lichteffekt erzielt wie mit ca. 400 Watt bei Anwendung von Kohlefadenlampen. Durch Anbringung eines optischen Systems mit sehr kurzer Brennweite vor der Lichtquelle erhält man mit ca. 20 Watt ohne Überspannung eine 200-mal so große Ökonomie wie mit einem Bogen von 4000 Watt, der optische Systeme mit viel größerer Brennweite erfordert. Zur Vermeidung des Zusammenfallens des glühenden Solenoids wendet der Vf. ein in geeigneter Weise angeordnetes Magnetfeld an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1849—50. [26/6.*])

BUGGE.

H. Teichmann und W. Bross, *Ölfeuerungsbetriebe mit besonderer Berücksichtigung der Steinkohlenteeröle für Metallschmelzöfen*. Vf. beschreiben die verschiedenen Ofensysteme mit Steinkohlenteerölföuerung, besonders Tiegelöfen für Gießereizwecke. (Stahl u. Eisen 31. 843—48. 25/5. 1049—52. 29/6. Rauxel u. Kiel.)

GROSCHUFF.

Fritz Heber, *Ein neues Rauchverbrennungsverfahren für die Industrie. System Bender—Dr. Lehmann*. Es beruht auf der Wrkg. von überhitztem Wasserdampf auf eine glühende Kohlschicht u. erzielt durch die besondere Art des Einblasens des Wasserdampfes neben einer rein chemischen Beseitigung der den Rauch bildenden Bestandteile ein mechanisches Zurückhalten der etwa sonst nach der Esse entweichenden Rauch- u. Ascheteilchen. Der chemische Vorgang besteht darin, daß der eingeblasene Wasserdampf sich mit der glühenden Kohle zu Wasserstoff u. Kohlenoxyd verbindet. Diese verbrennen mit dem Sauerstoff der durch den Rost eintretenden Luft zu W. u. CO₂, wobei eine Verbrennungsflamme von sehr hoher Temp. erzielt wird. Durch diese Flamme wird ein Teil des eingeblasenen Wasserdampfes in seine Bestandteile zerlegt. Der Wasserstoff verbrennt aber wieder zu W., während der in statu nascendi gewonnene Sauerstoff die sonst nur unvollkommen verbrennenden und in Form von Ruß zur Esse steigenden Kohlenwasserstoffteilchen einer vollständigen Verbrennung zuführt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 773—75. 5/8. Berlin.)

LEIMBACH.

Oskar Hagen, *Über Zündsatzfabrikation*. Ausführliche Beschreibung der Bereitung von Zündsätzen für Zündhütchen und Sprengkapseln, besonders der nach ALDER, mit zahlreichen Abbildungen und technischen Details. — Die Analyse der gewöhnlich nur aus Knallquecksilber und KClO_3 bestehenden Sprengkapselsätze erfolgt durch Extraktion mit W. , wobei jedoch wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Knallquecksilbers eine Korrektur durch Best. des Hg im Filtrat mittels H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nötig ist. Der Zündhütchensatz für Militärgewehrpatronen wird zur Analyse mit HNO_3 (D. 1,2) befeuchtet, dann mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,5) behandelt und schließlich unter allmählichem Zusatz von HCl erwärmt, bis nichts mehr in Lag. geht. Man filtriert vom zugesetzten Glaspulver, fällt aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat mit gelbem Schwefelammonium das Hg, dann mit HCl das Sb und bestimmt schließlich noch das K. Das Chlorat wird jedoch besser für sich durch Extraktion mit W. , Entfernen des Hg durch H_2S etc. bestimmt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 201—4. 1/6. 224—27. 15/6. 243—48. 1/7. 265—70. 15/7. 283—90. 1/8. 308—13. 15/8. Dresden.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 237764 vom 5/11. 1909. [5/9. 1911].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Überschwefelsäure*, gekennzeichnet durch die Anwendung gekühlter Anoden. Man kann alsdann noch mit Elektrolyttemp. von 25° und mehr konz. Überschwefelsäurelösungen mit vorzüglichen Ausbeuten gewinnen.

Kl. 12i. Nr. 237796 vom 17/8. 1909. [6/9. 1911].

Paul Bunet, Paris, Adrien Badin u. La Compagnie des Produits Chimiques D'Alais et de la Camargue, Salindres, Frankr., *Hörnerartig gestaltete Elektroden, insbesondere zur Herstellung von Sauerstoff-Stickstoffverbindungen in elektrischen Lichtbogen*. Um die Zahl der Lichtbogen zu erhöhen, werden eine oder mehrere mittlere Elektroden verwendet, welche von einer Anzahl äußerer Elektroden in Form eines Kegelstumpfmantels umgeben sind.

Kl. 12q. Nr. 237786 vom 5/3. 1910. [9/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Als Kondensationsmittel werden Mono- u. Dichlorhydrin verwendet. Das sich in Ölform ausscheidende Reaktionsprod. ist klar und durchsichtig. Der Teil des Kondensationsmittels, der nicht in Rk. getreten ist, kann, ohne einen schädigenden Einfluß auszuüben, im ausgeschiedenen Öl gelassen werden oder läßt sich leicht entfernen. Erhitzt man das Prod. so lange, bis eine Probe beim Herausnehmen erstarrt, so erhält man glasartige, fast farblose bis gelbe Substanzen, die als Schellackersatzmittel oder zur Darst. anderer harzartiger Körper Wert besitzen. — An Stelle von Phenol können seine Homologe, wie Kresole, verwendet werden. An Stelle von Formaldehyd kann man dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Stoffe verwenden.

Kl. 12q. Nr. 237787 vom 29/4. 1908. [9/9. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Quecksilbersalzen der p-Aminophenylarsinsäure*. Man erhält das

neutrale Quecksilbersalz der *p*-Aminophenylarsinsäure, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{O}]_2 \cdot \text{Hg}$, wenn man 2 Mol. *p*-Aminophenylarsinsäure auf 1 Mol. Quecksilberoxyd einwirken läßt. Das Salz ist ein weißes Pulver, in W. wl., in Kochsalzlg. ll.; Alkalien wirken in wss. Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein unter B. von Quecksilberoxyd. — Das basische Quecksilbersalz der *p*-Aminophenylarsinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{OHg} \cdot \text{OH}$, entsteht bei der Einw. von (1 Mol.) Quecksilberoxydsalz auf (1 Mol.) *p*-Aminophenylarsinsäure in Ggw. von (2 Mol.) Alkali. Das Salz ist in W. wl., in Kochsalzlg. schwieriger l. als das neutrale Salz; es wird rascher als dieses durch Alkalien zersetzt.

Kl. 12r. Nr. 237823 vom 19/2. 1911. [6/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201372 vom 28/4. 1907; C. 1908. II. 1140.)

Hoddick & Röthe, Weißenfels, *Stetig arbeitender Destillationsapparat mit direkter Befuerung und Tassen an den inneren Wänden für die zu destillierende Flüssigkeit*. Die Wandung des Destillationsgefäßes ist nach einer den Siedeverhältnissen anzupassenden Kurve gewölbt.

Kl. 22b. Nr. 237751 vom 30/3. 1910. [5/9. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Es entstehen neue Küpenfarbstoffe, wenn man die Reduktionsprodd. des Anthrachinons, welche durch Zusammenschluß zweier Anthrachinonmoleküle an dem Mesokohlenstoffatom entstanden sind, wie z. B. *Dianthron*, *Dianthranol*, *Bianthron*, mit kondensierenden Mitteln mit oder ohne Verdünnungsmittel erhitzt. Als Kondensationsmittel kommen Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chromchlorid, Antimonpentachlorid, Schwefelsäure, Chlorzink, Quecksilberchlorid, Chlorzinn und analog wirkende Stoffe in Betracht. Die neuen Farbstoffe besitzen sehr gute Echtheitseigenschaften. — Das durch Oxydation von Anthranol in Eg.-Lsg. mit Eisenchlorid dargestellte *Dianthron* (glänzende Prismen, F. 245°) liefert z. B. mit Aluminiumchlorid einen Farbstoff, der ein braunschwarzes Pulver bildet, l. in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe. Mit alkal. Hydro-sulfitlg. liefert er eine granatbraune Küpe, in der Baumwolle granatbraun angefärbt wird. Nach dem Spülen und Seifen geht die Färbung in ein sehr echtes Schokoladenbraun über. Je nach der Menge des Aluminiumchlorids und je nach der Temp. erhält man Farbstoffe von etwas grünerer, bezw. röterer Nuance. Der Farbstoff aus *Bianthron* (dargestellt durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub u. Natronlauge unter Druck bei 160° und nachfolgende Oxydation der alkal. Lsg. mit Natriumhypochlorit: citronengelbe, derbe Krystalle), ist ein braunschwarzes, in Schwefelsäure violettbraun l. Pulver. Er liefert mit alkal. Hydro-sulfitlg. eine braunviolette Küpe, aus der Baumwolle in rötlich bronzebraunen Tönen angefärbt wird. Auch hier ist die Menge u. Beschaffenheit (Gehalt an Oxychlorid) des Aluminiumchlorids und die Temp. auf die Farbstoffbildung von Einfluß.

Kl. 22b. Nr. 237946 vom 14/9. 1909. [9/9. 1911].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, *Verfahren zur Darstellung brauner Säurefarbstoffe der Anthracenreihe*. Die Sulfitroderivate der Anthraflavinsäure gehen beim Kondensieren mit aromatischen Aminen in wertvolle blaue Säurefarbstoffe über. Sulfiert und nitriert man dagegen die *Dichloranthraflavinsäure* und unterwirft die entstehenden Prodd. dann der Kondensation mit aromatischen Aminen unter Zusatz von Schwefel und Schwefelnatrium, so gelangt man zu neuen wertvollen Beizen-, bezw. substantiven Säurefarbstoffen, welche Wolle in lebhaften, echten, braunen Tönen färben.

Kl. 22c. Nr. 237819 vom 5/11. 1909. [6/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe, darin bestehend, daß man Isatin-, bezw. Naphthisatin-derivate, in denen das α -Ketonsauerstoffatom durch leicht bewegliche Reste, wie Halogen, Schwefel, Aminrest, Alkoxyrest, ersetzt ist, oder ihre Substitutionsprodd. mit *Acenaphthenon*, bezw. seinen in der CH_2 -Gruppe nicht substituierten Derivaten kondensiert. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation des aus *Dibromisatin* u. Phosphorpentachlorid dargestellten Chlorids mit *Acenaphthenon*. Der erhaltene Farbstoff bildet rotbraune Krystalle, in Bzl. wl. mit rotstichig blauer, in Schwefelsäure kalt mit grüner, heiß mit blauer Farbe l. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine violette Küpe, aus welcher Baumwolle in echten, klaren, blaustichig roten Tönen angefärbt wird. Ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle des Dibromisatins andere im Benzolkern substituierte Isatine, z. B. p- oder o-Methylisatin, Monobromisatin, Monochlorisatin, o,p-Dimethylisatin, o-Brom-p-methyl- und p-Brom-o-methylisatin, Dichlorisatin, Chlorbromisatin u. a. oder Isatin selbst in Form der α -Substitutionsprodd. angewendet werden.

Kl. 29b. Nr. 237716 vom 26/6. 1908. [9/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228872 vom 20/2. 1908; C. 1911. I. 51.)

Glanzfüden-Aktien-Gesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden o. dgl. Es werden auf übliche Weise gewonnene Kupferoxydammoniakcellulosegg. statt mit Kohlenhydraten mit vier- und höherwertigen Alkoholen, z. B. Dulcitol oder Mannit, versetzt.

Kl. 29b. Nr. 237717 vom 5/8. 1909. [9/9. 1911].

Rudolf Hömberg, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, Films und anderer Celluloseerzeugnisse aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß derartige Lsgg. nach Zusatz von Aldehyden oder Verbb. der Aldehyde mit Ammoniak oder solcher Verbb. der Aldehyde, welche durch Ammoniak zers. werden, mit Ausnahme der aldehydischen Zuckerarten und ihrer Verbb. in üblicher Weise verarbeitet werden. Die Prodd. zeichnen sich vor den aus formaldehydfreien Lsgg. erhaltenen Gebilden durch weicheren Griff, größere Klarheit und höhere Festigkeit aus. Ebenso ist die Wasserfestigkeit, wenn auch in geringerem Maße, erhöht.

Kl. 29b. Nr. 237718 vom 16/10. 1907. [9/9. 1911].

**Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden und Acetatwerke, Sydows-
aue, Pommern, Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatlösungen.** Es wird als Lösungsmittel der Acetylcellulosen Ameisensäure für sich oder in Verb. mit anderen Lösungsmitteln oder Zusätzen verwendet.

Kl. 30h. Nr. 237814 vom 21/1. 1909. [6/9. 1911].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden, Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffbädern. Es wird als katalytisch wirkender Stoff Handelshämoglobin bei Badetemperatur verwendet.

Kl. 39b. Nr. 237789 vom 5/2. 1910. [9/9. 1911].

W. Pahl, Dortmund, Verfahren zum Koagulieren des Milchsafte von Kautschuk liefernden Pflanzen. Es wird als Fällmittel Kohlensäure benutzt, am zweckmäßigsten in der Weise, daß man gasförmige Kohlensäure in den Milchsafte einleitet. Die Koagulierung vollzieht sich augenblicklich, und es wird ein Gummi erhalten, der einen besonders starken Nerv besitzt.

Kl. 40 a. Nr. 237774 vom 2/10. 1909. [5/9. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von Magnesium und Magnesiumlegierungen von eingeschlossenen Chloriden*, dadurch gekennzeichnet, daß man durch oder über das geschmolzene Metall Wasserstoff oder ein anderes indifferentes Gas leitet, und zwar bei solchen Temp., bei denen die Verunreinigungen flüchtig sind. Es ist zweckmäßig, das zu verwendende Gas möglichst vollständig zu reinigen. Dies geschieht im vorliegenden Falle am besten durch Überleiten des Gases über glühende Mg-Späne oder Durchleiten des Wasserstoffs durch geschmolzenes Magnesium oder geschmolzene Magnesiumlegierungen. Es werden so die letzten Spuren schädlicher Verunreinigungen, z. B. Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, fortgenommen, die ohne Reinigung in das zu behandelnde Metall geraten würden.

Kl. 40 a. Nr. 237791 vom 2/10. 1909. [9/9. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von reinem Magnesium oder Magnesiumlegierungen unter Anwendung von Chloriden als Reinigungsmittel*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Metall mit solchen Alkalichloriden, deren Schmelzpunkt wesentlich über dem des Metalls liegt, zusammenschmilzt, das Ganze auf eine Temp., die unterhalb der Erstarrungstemp. des Chlorids liegt, abkühlt und das fl. oder feste Metall von dem erstarrten Chlorid trennt, und dann zum Zwecke der Ausscheidung der letzten zu Ausblühungen noch Veranlassung gebenden Chloridspuren unter Luftausschluß einige Zeit bei der angegebenen Temp. fl. erhält.

Kl. 53 a. Nr. 237810 vom 19/10. 1906. [5/9. 1911].

E. Utescher, Hamburg, *Verfahren zum Ausziehen von Kaffein aus ganzen Kaffeebohnen*. Zwecks Herst. eines alkaloidfreien oder alkaloidarmen Genußmittels werden die Bohnen mit ammoniakhaltiger, wss. Fl. und sodann mit einem das Alkaloid aus der ammoniakalischen Fl. aufnehmenden Lösungsmittel behandelt.

Kl. 53 g. Nr. 237806 vom 20/10. 1908. [5/9. 1911].

Eduard Joseph, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Torfmelassefutters unter Zusatz von Alkali*. Der Torf wird vor der Vermischung mit der Melasse o. dgl. durch Zusatz von Alkalilaugen, zweckmäßig in Form von Natronlauge ganz schwach alkal. gemacht.

Kl. 57 b. Nr. 237876 vom 19/11. 1910. [6/9. 1911].

Alexander Just, Budapest, *Verfahren zum Sensibilisieren von für das photographische Ausbleichverfahren zu verwendenden Schichten mit Kohlenwasserstoffen, ätherischen Ölen, Terpenen, Campher und ähnlichen organischen Verbindungen*. Das Sensibilisierungsvermögen verschiedener organischer Körper, in erster Linie der äth. Öle, steigt um ein Vielfaches, wenn man sie vorher künstlich ozonisiert.

Bibliographie.

Formánek, J., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Unter Mitwirkung von **E. Grandmougin**. 2. Auflage. (2 Teile.) Teil II. Lieferung 1. Berlin 1911. gr. 8. S. 1—164 m. 6 Tafeln. Mark 10.
Teil I. 1908. 832 SS. mit 161 Figuren. Mark 12.

- Goldschmidt, V. M.**, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Mit 84 Abb. im Text, 2 Tafeln u. 5 farbigen Karten. gr. 8. IX u. 483 SS. Kristiania 1911.
- Grossmann, H.**, Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die Volkswirtschaft. Berlin 1911. 8. mit 9 Figuren. Mark 2,50.
- Hallerbach, W.**, Die Citronensäure und ihre Derivate. Berlin 1911. 8. 108 SS. Mark 3,60.
- Heim, L.**, Lehrbuch der Bakteriologie, mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden, Diagnostik u. Immunitätslehre. 4., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1911. gr. 8. XII u. 454 SS. mit 13 Tafeln u. 181 Figg. Mark 13,60.
- Holfert, J.**, Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien. 6., vermehrte Auflage, bearbeitet von **G. Arends**. Berlin 1911. 8. 266 SS. Leinenband. Mark 4,60.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 9. Auflage. Leipzig 1911. gr. 8. 468 SS. geb. Mark 10.
- Koning, C. J.**, Biologische u. biochemische Studien über Milch. Aus dem Niederländischen übersetzt von **J. Kaufmann**. Heft 3. Leipzig 1911. gr. 8. 144 SS. Mark 3.
- Das jetzt vollständige Werk, 3 Hefte, 1906—11. Mark 8.
- Kuhlmann, J.**, Die chemische Zusammensetzung und das biologische Verhalten der Gewässer. Münster 1911. gr. 8. 65 SS. mit 4 Tafeln und 7 Figuren. Mark 2,30.
- Leyser, E.**, Die Malz- und Bierbereitung. 11. Auflage. Band III. Stuttgart 1911. gr. 8. XVI u. 354 SS. mit Abbildungen. Mark 9.
- Das vollständige Werk, 3 Bände, 1910—11, mit Abbildungen. Mark 33,60.
- Linde, O.**, Repetitorium der Pharmakognosie in Tabellenform, mit besonderer Berücksichtigung des Arzneibuches für das Deutsche Reich. 2., vermehrte Ausgabe. Göttingen 1911. gr. 8. 204 SS. mit 40 Figuren. Mark 4.
- Marc, R.**, Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie u. Geologie. Jena 1911. gr. 8. 218 SS. mit 144 Figuren. Mark 5.
- Mennicke, H.**, Die Metallurgie des Wolframs, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrometallurgie, sowie der Verbindungen u. Legierungen des Wolframs. Berlin 1911. gr. 8. mit 39 Figuren. Mark 15.
- Otto, R.**, Grundzüge der Agrikulturchemie. 2., ungearbeit. Auflage. Berlin 1911. 8. 310 SS. mit Figuren. geb. Mark 3,50.
- Redgrove, H. S.**, Alchemy; ancient and modern. London 1911. 8. 155 pg. bd. Mark 5.
- Rehwald, F.**, Die Stärkefabrikation und die Fabrikation des Dextrins, des Stärkezuckers u. s. w. 4., neu bearbeitete Auflage. Wien 1911. 8. 309 SS. mit 87 Figuren. Mark 3.
- Rhoden, C.**, Die officinellen ätherischen Öle und Balsame. Zusammenstellung der Anforderungen der 14 wichtigsten Pharmakopöen in wortgetreuer Übersetzung. Berlin 1911. gr. 8. 183 SS. Mark 7.
- Salzmann, F.**, Die Papierindustrie. Ihre wirtschaftliche Entwicklung und heutige Lage. Berlin 1911. 8. 172 SS. Mark 3,50.
- Scheithauer, W.**, Die Schweißteere. Ihre Gewinnung u. Verarbeitung. Leipzig 1911. (Aus F. FISCHERS „Chemische Technologie in Einzeldarstellungen“). gr. 8. 200 SS. mit 70 Figuren. Mark 10.
- Schmidt, O.**, Chemie für Techniker. Leitfaden für Bau- und Maschinentechniker. 2. Auflage. Stuttgart 1911. 8. 175 SS. mit 20 Figuren. Leinenband. Mark 2,80.