CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

82. JAHRGANG (5. FOLGE. 15. JAHRGANG) 1911. I.

2476/II 07

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI
SEITE 1021—1902.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1911.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach
P. 52/11 /Ib

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I. Nr. 14. 5. April.

Apparate.

Ferd. Henrich, *Über alte chemische Geräte, Öfen und Arbeitsmethoden.* Vortrag, enthaltend eine kurze Schilderung der in früheren Zeiten angewendeten wichtigsten chemischen *Apparate* (Destillationsvorrichtungen, Kürbisflaschen, Alembiks, Balneum mariae-Wasserbad, Aludeln, Sublimationsvorrichtungen, Digestorien, Pelikane, Zwillinge, Mohrenköpfe, Rezeptakeln, Filtriervorrichtungen, Öfen, fauler Heinz etc.) u. Arbeitsmethoden (Digestion, Maceration, Putrefraktion, Fermentation und hauptsächlich Destillation). Diese App. sind die Grundlage für unsere heutige wissenschaftliche und industrielle Chemie gewesen. (Chem.-Ztg. **35**. 197—99. 21/2. 214—16. 25/2. 269. 11/3. Erlangen.) BLOCH.

Eugen Spitalsky, *Über ein einfaches Kölbchen und eine Vorrichtung zur Ausführung chemischer Reaktionen.* Für Rkk., bei denen ein Verlust durch Verspritzen (Auflösen von Metallen in SS.) vermieden werden soll, hat sich ein im Original abgebildetes *zweikugeliges Kölbchen* sehr bewährt. Die untere Kugel (Durchmesser 4—5 cm) ist durch eine kleine Öffnung (Durchmesser 1 cm), auf der ein Sieb liegt, mit der oberen Kugel verbunden. Auch für *Jodbest.* leistet das Kölbchen gute Dienste, indem man in der oberen Kugel einen dauernden Wasserverschluß herstellen kann. Der App. ist zu beziehen von FRITZ KÖHLER, Leipzig. (Chem.-Ztg. **35**. 175. 14/2. Moskau. Univ.-Lab. f. anorgan. u. physik. Chem.) ALEFELD.

R. C. Benner, *Ein guter Ersatz für das Platindreieck.* An Stelle eines Dreiecks aus Pt-Draht kann man zum Glühen von Tiegeln etc. ein solches aus Ni-Cr-Legierung (Nichrom) benutzen, das ebenso widerstandsfähig ist. Zu haben bei H. C. STOELTING & Co., Chicago. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 189—90. Febr. Tucson. Univ. of Arizona.) PINNER.

J. Amann, *Das Binocularmikroskop.* Beschreibung von Binocularmikroskopen verschiedener Systeme, Angabe ihrer Vorzüge und Fehler. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 75—78. 11/2. 1911. [Nov. 1910.] Lausanne.) GRIMME.

Alfred Schoep, *Über ein neues Ultrafilter.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 80—87. Febr. 1911. [23/11. 1910.] Gent. — C. **1910**. II. 1794.) BLOCH.

E. Fontaine, *Abänderung des Reichertschen Thermoregulators.* Bei dem gewöhnlichen App. ist die Röhre *E* horizontal, und die Verdrängung des Hg in *C* wird durch Drehen der Schraube *D* bewirkt. Bei einer derartigen Anordnung tritt stets ein Verlust von Hg ein, wodurch der App. leicht in Unordnung gerät. Durch die neue Abänderung (Fig. 36) ist diesem Übelstand abgeholfen. *E* ist ein hölzerner Zylinder, welcher die inneren Glaswandungen der Röhre nicht berührt und durch die Schraube *D* mehr oder weniger tief in das Hg hineingepreßt werden kann. Sobald *E* in das Hg eindringt, steigt letzteres in entsprechendem Maße. Nach dem

Gesetz der kommunizierenden Röhren stellt sich das Hg in *C* auf nahezu die gleiche Höhe ein, nahezu deshalb, weil es den Druck des durch *A* ein- und durch *B* austretenden Gases zu überwinden hat. Im übrigen arbeitet der App. genau so wie das ursprüngliche Modell. (Ann. Chim. analyt. appl. **16**. 52—53. 15/2.) DÜSTERB.

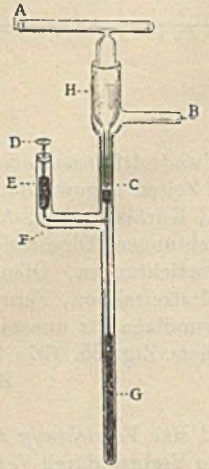


Fig. 36.

Fig. 37.

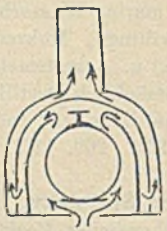


Fig. 38.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Rektifikationsröhren. — Neuer Muffelofen für Laboratorien.* Von mehreren vom Vf. beschriebenen Rektifikationsröhren (Fig. 37) ist das Modell *A* das wirksamste. Die aus dem Kochgefäß kommenden Dämpfe kondensieren sich in der inneren Kugel der ersten kugelförmigen Erweiterung, wo die kondensierte Fl. sehr bald bei einer weit niedrigeren als der im Destillationskolben herrschenden Temp. ins Sieden gerät. Diese Dämpfe kondensieren sich jetzt in der inneren Kugel der zweiten kugelförmigen Erweiterung etc. Die Anzahl der kugelförmigen Erweiterungen kann natürlich noch vermehrt werden. — Der in Fig. 38 abgebildete Muffelofen hat als Heizquelle einen einzigen Bunsenbrenner; infolge dessen steigt die Temp. im Ofen nicht über 400°, so daß man Pflanzenteile u. organische Substanzen veraschen kann, ohne einen Verlust, z. B. an Chloriden, befürchten zu müssen. Die Verb. der Muffel mit dem Schornstein macht den Ofen außerdem stark oxydierend. Der Ofen ist kaum doppelt so groß wie eine Faust. — Beide App. sind von POULENC FRÈRES in Paris konstruiert worden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**. 501—2. Januar; Ann. Chim. analyt. appl. **16**. 53—54. 15/2. 100—1. 15/3. Lima.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Apparat zur Behandlung der frischen Pflanzen mit siedendem Alkohol.* Um größere Mengen frischer Pflanzen rasch durch sd. A. sterilisieren zu können, benutzen Vff. einen innen verzinnten kupfernen App. (Fig. im Original), welcher im wesentlichen aus einem mit einem Rückflußkühler versehenen Kessel besteht, der in das Wasserbad eines gewöhnlichen Dampfapparates eingehängt wird. Der aufgeschraubte Deckel dieses Kessels trägt außer dem Rückflußkühleransatz und 2 verglasten Gucklöchern den wichtigsten Teil des App., einen 12—15 cm weiten, schrägstehenden Zylinder. Dieser Zylinder, welcher einen aufschraubbaren Deckel besitzt, enthält im Inneren eine mit Hilfe eines Schlüssels von außen um ihre Achse bewegliche Scheibe, welche in horizontaler

Stellung den oberen Teil dieses Zylinders von dem übrigen App. abtrennt, in vertikaler Stellung ihn aber mit diesem in Verb. setzt. Man füllt einfach bei horizontal gestellter Scheibe den oberen Teil des Zylinders mit den zu sterilisierenden Pflanzenteilen, setzt den Deckel auf u. dreht die Scheibe in die senkrechte Richtung, wobei die Pflanzenteile in den sd. A., der sich im Kessel befindet, hineinfallen. Auf diese Weise läßt sich das gesamte Pflanzenmaterial in kurzer Zeit, ohne einen Verlust von A. herbeizuführen, in den App. eintragen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 145—49. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Hering, *Einfachheit in den Maßen der physikalischen Größen.* Unsere Maßsysteme sind zu kompliziert, häufig existieren mehrere Maßeinheiten für dieselbe physikalische Größe, was verwirren muß. Die Zusammenhänge zwischen gravimetrischen Einheiten (g, kgm etc.), Wärmeeinheiten (cal.), absoluten oder elektrischen Einheiten (Watt, Joule etc.) und Lichteinheiten (lux etc.) werden übersichtlich graphisch dargestellt. Die Gruppen werden kritisch durchgesprochen und die Umrechnungsfaktoren definiert. Fuß, Pfund etc. muß wegfallen; alle Längenmessungen sind in Metern auszudrücken, alle Wärmetönungen in Joules, alle Gewichte in Dynen. Manche dieser Vereinfachungen mag erst in Generationen kommen, aber sie sind anzustreben. *Chemische Energie* kann ebensogut *in Joules ausgedrückt* werden wie in Calorien! So kommt besser zum Ausdruck, daß alles nur verschiedene Erscheinungsformen derselben Größe sind.

Auf die richtige Wahl der Einheiten muß mehr acht gegeben werden als bisher, da die Dimensionen des c-g-s-Systems leicht zu Täuschungen Anlaß geben (Zusammenstellung vgl. Journ. Franklin Inst. **170**. 194; C. **1910**. II. 1431).

Nützlich wäre es, die Zahl π nach Möglichkeit zu vermeiden, indem man zwei Flächenmaße einführt, Quadratmaße u. Kreismaße. Der Vf. gibt mehrere Beispiele aus der Elektrizität und Optik, wo zwei Maße am Platze wären, die sich um ein Multiplum von π unterscheiden. Im ganzen entspricht das c-g-s-System den an ein Universalsystem zu stellenden Anforderungen sehr gut. (Journ. Franklin Inst. **171**. 129—49. Februar.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Smits, *Entmengung bei Auftreten von festem Stoff.* Vf. dehnt die Betrachtungen von BÜCHNER (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 266; C. **1906**. II. 1030; vgl. auch TIMMERMANS u. KOHNSTAMM, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 122; C. **1910**. I. 2049; SMITS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 297; C. **1910**. I. 1403) auf die *Gleichgewichte mit festem Stoff* aus und bespricht die möglichen Fälle an der Hand von *PT*- und *PX*-Schnitten. (VAN BEMMELEN-Festschrift 434—40. [Sept. 1910.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

J. Boselli, *Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen.* Wenn eine Rk. in einem mehrphasigen System vor sich geht, kann die *Geschwindigkeit* dieser *Rk.* praktisch entweder von einem chemischen Vorgang in einem homogenen Mittel abhängen oder von einem physikalischen Diffusions-, bezw. Konvektionsvorgang. Ein Phänomen der ersten Art liegt z. B. vor, wenn man eine verd. Lsg. von reinem Ferrosulfat in einer Atmosphäre von Sauerstoff schüttelt; ein Vorgang der zweiten Art, wenn man ein Stück Magnesiumoxyd in verd. HCl löst. Im letzteren Falle ist die chemische Rk. eine praktisch momentane Ionenrk.; die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also nur von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die

S. durch Diffusion oder Konvektion an die Oberfläche des festen Körpers herangebracht wird. Der Vf. untersucht derartige Rkk. Die flüssigen Teile eines chemischen Systems seien in Ruhe; es mögen innere Bewegungen entstehen infolge von Dichtedifferenzen der flüssigen Teilchen an verschiedenen Punkten einer horizontalen Ebene. In diesem Falle gilt das Gesetz, daß die *Geschwindigkeit der Lsg. oder Verdampfung* eines festen Stoffes in einem fl. nicht ganz proportional ist der dritten Wurzel aus der Differenz zwischen der mittleren Konzentration des in äußerst kleinem Abstand von seiner Oberfläche gel. festen Stoffes und der Hauptkonzentration in der Fl.; die Geschwindigkeit ist annähernd proportional der dritten Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten des in Lsg. befindlichen festen Körpers in der Fl.

Ferner wurde ein System Fest-Flüssig untersucht, bei dem angenommen wurde, daß der Fl. in bezug auf den festen Stoff eine geradlinige und gleichförmige Bewegung zukommt. Es ergab sich, daß die *Lösungsgeschwindigkeit* eines Körpers proportional ist der Quadratwurzel aus dem Diffusionskoeffizienten, der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit des „Hauptstromes", und der Differenz zwischen der mittleren Konzentration des in sehr kleinem Abstand von seiner Oberfläche gel. festen Stoffes und der Hauptkonzentration im fl. Stoff (Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der Hauptkonzentration).

Obige Gesetze gelten, wenn die Verb. sehr schnell erfolgt; es ist jedoch nötig, daß die Oberfläche der Konzentration Null mit der Oberfläche des festen Stoffes zusammenfällt. — Für die totale Lösungsgeschwindigkeit einer rechtwinkligen oder kreisförmigen Schicht parallel zum Hauptstrom der Fl. erhält der Vf. einfache Ausdrücke, die keine willkürlichen Konstanten enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 256—59. [30/1.*].) BUGGE.

R. D. Kleeman, *Beziehungen zwischen Dichte, Temperatur und Druck von Stoffen* (vgl. S. 607). Aus einer empirisch richtigen Zustandsgleichung kann man das Wirkungsgesetz der *Attraktionskräfte zwischen den Molekeln* nicht ableiten. Nimmt man dagegen ein solches hypothetisch an, so kann man umgekehrt eine Reihe von Schlüssen über die Beziehungen der physikalischen Konstanten untereinander ableiten. Der Vf. führt diesbezügliche Rechnungen aus und prüft sie mit Erfolg an der Erfahrung. (Philos. Magazine [6] **21**. 325—41. März 1911. [19/12. 1910.] London.) SACKUR.

R. Magini, *Über Messungen von Oberflächenspannungen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 184; C. **1910**. II. 1267.) Die Abweichungen der Werte der Oberflächenspannung des W. nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Kugeln übersteigen die Versuchsfehler. Von Verunreinigungen durch die Gefäßwände können sie der Natur der Methode nach nicht herrühren. Der Einfluß des Luftgehaltes des W. ist vielfach studiert worden, doch ohne abschließende Resultate. Vf. findet, daß der Luftgehalt den Wert der Capillaritätskonstante herunterdrückt. Sie ist bei 18° für ausgekochtes *Wasser* unmittelbar, nachdem dieses mit der Luft in Berührung gekommen ist, $\alpha_{18} =$ 7,512 mg/mm, dagegen nach vollkommener Sättigung mit Luft 7,448 mg/mm. Verss. mit anderen Röhren dienen zur Kontrolle der Methode. 95%ig. *Alkohol* gibt $\alpha_{15} =$ 2,472, $^1/_4$-n. *Maleinsäure* $\alpha_{15} =$ 2,502, $^1/_4$-n. *Fumarsäure* $\alpha_{15} =$ 2,501. Beide Isomeren haben die gleiche Konstante. Absol. A. gibt $\alpha_{15} =$ 2,378. Das Verhalten des unterkühlten A. beim Krystallisieren wird geschildert. Einige Messungen wurden an dem glasigen A. gemacht, die meisten aber oberhalb —112°, dem F. des A. $\alpha_{-112} =$ 2,747, $\alpha_{-36} =$ 2,342. Die Werte zwischen —36° und

—112° verlaufen linear. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 30—37. 8/1. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) Byk.

E. Paternò, *Die kolloidalen Lösungen.* Vf. stellt die Argumente zusammen, die dafür sprechen, daß die kolloidalen Lösungen lediglich Suspensionen sind. Außerdem beschreibt er kurz einige Verss. über das ebullioskopische und kryoskopische Verhalten der *Nitrocellulose* (mit Parravano), einiger Harze (mit Spallino), zugesetzter Kolloide und kolloidaler Alkaloidlsgg. (mit Cingolani). (Gazz. chim. ital. **40**. II. 537—48. 10/1. 1911. [30/4. 1910]. Mailand. Vortrag vor der Italienischen Chemischen Gesellschaft.) Byk.

Raphael Ed. Liesegang, *Trocknungserscheinungen bei Gelen.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 96; C. **1910**. II. 1182.) Die Herst. trockener Gelatinefolien, welche an allen Stellen genau gleichen Gehalt an in W. l. Salzen enthalten, ist nicht möglich, auch dann nicht, wenn das Salz nicht auskrystallisiert, da beim Trocknen eine Wanderung der diffusiblen Substanzen vom Rand zur Mitte, von den trocknen zu den noch feuchten Stellen stattfindet. Die zarten, von Quincke beobachteten Schichten, die wie Rowlandsche Gitter auf das Licht wirken, sind nicht auf eine Schaumstruktur der Gallerte zurückzuführen, sondern auf die durch „Trocknungsdiffusion“ veranlaßte rhythmische Krystallisation. (Van Bemmelen-Festschrift 33—35. [Mai 1910.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst.) Groschuff.

P. von Weimarn, *Der Dispersitätsgrad und sein Einfluß auf die chemische Zusammensetzung und die Festigkeit der Bindung des Hydratwassers.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37—42**; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2—6**; C. **1907—1910**.) Vf. bespricht vom Standpunkt seiner Krystallinitätstheorie der Kolloide aus den Zustand der Oberflächenschicht der Krystalle (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 27. 1434. **42**. 453; C. **1909**. I. 898; **1910**. II. 269; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 32; C. **1910**. I. 1089) und die Abhängigkeit der Bindung des W. in den Krystallhydraten von dem Dispersitätsgrad (Zur Lehre von den Zuständen der Materie II. § 21; C. **1910**. I. 77) und sucht zu zeigen, daß die Ergebnisse seiner Theorie mit den Unterss. Van Bemmelens in Übereinstimmung sind. (Van Bemmelen-Festschrift 50—54. [11/5. 1910.] Petersburg.) Groschuff.

Wolfgang Ostwald, *Über Elektrolytadsorptionen in Solen.* Leitfähigkeitsmessungen von Kolloiden mit Zusatz variierender Elektrolytmengen bot die Möglichkeit, eventuelle Adsorptionsvorgänge von Elektrolyten an kolloiden Phasen auch im Solzustande nachzuweisen. An derartigen Verss. von Dumanski (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 281; vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 502; C. **1905**. II. 811) zeigt Vf., daß die bekannte Exponentialfunktion zwischen adsorbierter Menge und Konzentration auch für die Bindung von NH_4Cl durch Eisenhydroxydsol gilt. Dieser Nachweis kann als eine Bestätigung der Grundannahmen der Freundlichschen Adsorptionstheorie der Elektrolytkoagulation suspensoider Kolloide bezeichnet werden. Die Koagulation tritt bei den Konzentrationen ein, bei welchen die adsorbierten Mengen praktisch unabhängig von der Konzentration werden (vgl. auch Whitney u. Ober, Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 630; C. **1902**. I. 557). Die Erscheinung, daß bei bestimmten „Sättigungskonzentrationen“ der Gele an adsorbiertem Salz, die nach Vf. mit den „Fällungskonzentrationen“ praktisch identisch sind, die Adsorptionsverb. stöchiometrische Zus. zeigt, entspricht elektrochemisch die Erscheinung, daß von koagulierenden Gelen äquivalente Elektrolytmengen mitgerissen werden. Der Wert des Exponenten bei den Verss. von Dumanski ist abnorm klein (also von derselben Größenordnung

wie von FREUNDLICH bei der Adsorption von Leichtmetallen durch Arsentrisulfidgel gefunden). (VAN BEMMELEN-Festschrift 267—74. [Aug. 1910.] Leipzig.) GROSCHUFF.

C. L. Wagner, *Zur Frage nach der Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit.* Vf. bespricht die im letzten Jahre erschienenen Arbeiten über Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit und weist die Angriffe MARCS (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 301; C. **1910**. I. 1403) mit Entschiedenheit zurück. Die Verss. MARCS lassen keine Entscheidung darüber zu, ob die Krystallisation nach der 1. oder 2. Ordnung verläuft. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 125—33. 15/2. [2/1.] Prag. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

R. Marc, *Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik des Herrn Wagner.* Die Kritik WAGNERS ist durchaus unberechtigt. Eine Neuordnung des gesamten Materials macht es klar, daß die Krystallisation nach einer Gleichung der 2. Ordnung verläuft, und daß sich Auflösung und Krystallisation wesentlich voneinander unterscheiden. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 134—39. 15/2. [25/1.] Jena.) SACKUR.

Stanislaus Sachs, *Messungen an den Elektrizitätsträgern und Nebelkernen, welche durch ultraviolettes Licht in Gasen erzeugt werden.* Nach LENARD entstehen bei der Bestrahlung von Gasen mit kurzwelligem, ultraviolettem Licht positive und negative Elektrizitätsträger und ungeladene Nebelkerne (Ann. der Physik [4] **3**. 289). Zur näheren Untersuchung dieser Erscheinung wurde staubfreie Luft durch ein mit Flußspatfenster versehenes Quarzrohr, das von einer Aluminiumfunkenstrecke bestrahlt wurde, in einen Kondensator geleitet, in welchem die Existenz langsamer Ionen nachgewiesen wurde. Ferner wurde das von den Ionen befreite Gas in eine Expansionskammer geleitet, in welchem die Existenz der Nebelkerne nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse dieser Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Kernbildung tritt in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd ein, in Wasserstoff dagegen nicht, was durch den geringen Absorptionskoeffizient dieses Gases für Ultraviolett erklärt werden kann. Die Kerne bleiben bestehen, auch wenn das vollkommen trockene Gas durch W. perlt. Die Nebelbildung tritt sowohl in den Dämpfen von W., wie von Salzsäure, Bzl. und Chlf. ein. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Kerne nicht als chemische Verbb. aufzufassen sind, die bei der Einw. der kurzwelligen Strahlen entstehen, sondern als Aggregate gleichartiger Molekeln. Die Kerne besitzen eine ziemlich große Lebensdauer, die durch Temperaturerhöhung abgekürzt wird. (Ann. der Physik [4] **34**. 469—97. 9/3. [4/1.] Radiologisches Inst. d. Univ. Heidelberg.) SACKUR.

A. P. West und **Harry C. Jones**, *Leitfähigkeit, Dissoziation und Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei 35, 50 und 65° von wässerigen Lösungen einer Anzahl Salze. (14. Mitteilung.)* Vorliegende Untersuchung ist eine Fortsetzung der Arbeit von CLOVER und JONES (Amer. Chem. Journ. **43**. 187; C. **1910**. I. 2065). Untersucht wurden: *Ammoniumbromid, Ammoniumbisulfat, Natriumjodid, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumjodid, Kaliumbisulfat, Kaliumcarbonat, Kaliumbichromat, Kaliumferrocyanid, Lithiumbromid, Lithiumnitrat, Lithiumsulfat, Calciumbromid, Calciumnitrat, Calciumformiat, Strontiumbromid, Strontiumnitrat, Strontiumacetat, Bariumnitrat, Bariumformiat, Bariumacetat, Magnesiumbromid, Magnesiumformiat, Magnesiumacetat, Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Zinksulfat, Manganchlorid, Kobaltchlorid, Kobaltbromid, Kobaltnitrat, Kobaltacetat, Nickelchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Chromnitrat, Chromacetat, Uranylchlorid, Uranylnitrat, Uranylsulfat, Uranylacetat.*

Die Resultate früherer Arbeiten wurden bestätigt. Zum Ansteigen der Leit-

fähigkeit der Lsgg. der Elektrolyte mit der Temp. trägt jedenfalls die Verringerung der Viscosität bei, mehr aber noch die Abnahme der Ionenmasse; die Solvate brechen zusammen, ihr Komplex wird kleiner, je höher die Temp. steigt. Auch aus vorliegender Unters. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Die Ionen mit der größten Kraft zur Hydratbildung werden die niedersten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben. 2. Substanzen mit der gleichen hydratbildenden Kraft werden angenähert dieselben Temperaturkoeffizienten haben oder wenigstens Temperaturkoeffizienten von derselben Größenordnung. 3. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für eine gegebene Substanz werden größer sein, je größer die Verdünnung ist. (Amer. Chem. Journ. **44**. 508—44. Dezember [Juni] 1910. Johns Hopkins Univ. Physical Chem. Lab.) Leimbach.

R. A. Millikan und **Harvey Fletcher**, *Ursachen der scheinbaren Unstimmigkeiten zwischen neueren Arbeiten über e.* Die Unterschiede in den Resultaten bezüglich der Elementarladung in der früheren Arbeit des Vfs. (vgl. S. 194) und in derjenigen von Ehrenhaft und Przibram (Physikal. Ztschr. **11**. 940; C. **1910**. II. 1855) beruhen auf Differenzen der Versuchsanordnung. Die Vff. arbeiten mit Öltröpfchen, deren Halbmesser sich zwischen 0,00066 cm und 0,00003 cm bewegen; Ehrenhaft benutzt kleinere mit Radien zwischen 0,000028 cm bis 0,000003 cm. Das Aufsteigen wird von den Vff. über eine Strecke von 1,3 cm, von Ehrenhaft über 0,01 cm beobachtet. Sie beobachten einen Tropfen 4—5 Stdn., Ehrenhaft höchstens eine Minute. Sie beobachteten den Vorgang der Aufnahme von Ionen aus der Luft, was bei Ehrenhaft wegen der kurzen Beobachtungsdauer nicht möglich war. Sie korrigieren im Gegensatz zu Ehrenhaft das Stokessche Gesetz. Bei neuerdings angestellten Versuchen mit kleinen Tropfen und geringer Distanz der Mikrometerfäden finden auch sie unregelmäßige Schwankungen von e und Mittelwerte, die von dem angenommenen Wert des Elementarquantums abweichen. Hier spielt nämlich auch die Brownsche Bewegung eine erhebliche Rolle, was Unregelmäßigkeiten bedingt. Die Verss. von Przibram über Phosphornebel, die unter praktisch den gleichen Bedingungen angestellt sind wie die von Millikan in der früheren Arbeit, führen auch zu übereinstimmenden Resultaten. Der Wert von e wird wegen des Auftriebes und einer Neueichung eines Voltmeters nunmehr zu $4{,}891 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten korrigiert. (Physikal. Ztschr. **12**. 161—63. 1/3. [20/1.] Chicago. Univ. Ryerson-Lab.) Byk.

Auguste Righi, *Über die wahrscheinliche ionisierende Wirkung des magnetischen Feldes.* Wenn zwischen den Elektroden einer Vakuumröhre, in der eine Verdünnung von ca. $^1/_{1000}$ mm herrscht, eine geringe Potentialdifferenz besteht, kann die Entladung eingeleitet werden, wenn die Röhre einem bestimmten magnetischen Feld ausgesetzt wird; das Entladungspotential wird also durch das Feld herabgesetzt, was man, nach Righi, dadurch erklären kann, daß das *Magnetfeld* direkt ionisierend wirkt. Neuere Verss. sprechen ebenfalls zugunsten dieser Hypothese. Die Einw. eines und desselben Magnetfeldes variiert, wenn man die Zeichen der Elektrodenpotentiale oder nur den absoluten Wert dieser Potentiale ändert. Je nachdem man den einen oder den anderen Pol der den Strom liefernden kleinen Akkumulatorenbatterie erdet, ist die Größe des Feldes, das zur Entladung nötig ist, verschieden. — Bringt man in der Nähe der einen Elektrode eine negativ geladene Scheibe an, so bewirkt ihre Ggw. eine Verminderung der Feldintensität, die zur Entladung erforderlich ist. Der Einfluß der Scheibe ist von ihrer Natur abhängig. Mit Blei und — in etwas geringerem Maße — mit Platin sind schwächere Felder nötig als mit Glas, Aluminium, Kupfer, Kohle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 250—52. [30/1.*].) Bugge.

G. Lippmann, *Einwirkung äußerer Kräfte auf die Tension gesättigter Dämpfe und die in einer Flüssigkeit gelösten Gase.* Wenn eine flüchtige Fl., z. B. Wasser, in einem Capillarrohr bis zu einer Höhe Δx steigt, ist die *Spannung* des *Dampfes* am Meniscus geringer als die Spannung an der ebenen Oberfläche. Diese Spannungsdifferenz Δf gehorcht der Gleichung $\Delta f = \varphi g \Delta x$ (Lord KELVIN), worin φ die Dampfdichte und g die Beschleunigung der Schwere ist. Der Vf. gibt eine Erklärung des Phänomens. Damit Gleichgewicht herrscht, muß die Tension des gelösten Gases mit abnehmender Höhe der Flüssigkeitssäulen nach demselben Gesetz variieren wie der Druck des Gases im Inneren der Fl. Die Fl. verhält sich also wie eine poröse Masse, durch deren sehr feine Capillaren das äußere Gas eindringt. — Dieselbe Betrachtung gilt, wenn andere äußere Kräfte wie die Schwerkraft wirken; z. B. bei der Einw. eines Magnetfeldes auf ein magnetisches Gas wie der Sauerstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 239—41. [30/1.*].) BUGGE.

Lüppo-Cramer, *Über die Polychromie des Silbers.* Wiedergabe von Abschnitt IV der Abhandlung Kolloidchemie und Photographie (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 99; C. **1910**. II. 1020). (VAN BEMMELEN-Festschrift 143 bis 146. [Juli 1910.] Frankfurt a. M.) GROSCHUFF.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* (Forts. von S. 619.) VI. *Das Silber als Farbstoff.* Wolle und Seide färben sich beim Kochen (einige Minuten) in einer 1%ig. Lsg. von kolloidem Ag (nach der Ferrocitratmethode von LEA hergestellt) intensiv rotbraun bis braunschwarz, Baumwolle nur schwach gelb. Die Ggw. von Schutzkolloiden ist bei der Anfärbung der Faser anscheinend sehr störend. Lsg. von Persulfat, Ferricyankalium (auch der FARMERsche Abschwächer), Jod in Jodkalium greifen diese Färbung nur sehr langsam an. Noch dauerhafter ist die mit ammoniakalischer Silberlsg. auf Wolle und Seide erhaltene tiefschwarze Färbung; selbst (verd.) HNO_3 löst das Ag nur langsam (in 3—4 Stdn.) auf. Die mit ammoniakalischer Ag-Lsg. gefärbte und 5 Minuten mit verd. HNO_3 behandelte Wolle zerstört H_2O_2-Lsg. nicht mehr. Diese mit Ag angefärbten Faserstoffe zeigen also eine weitgehende Analogie mit den Photohaloiden und geben eine weitere Stütze für die Auffassung der letzteren als Adsorptionsverbb. von AgCl u. Ag.

VII. *Über anomale Adsorption und die Farbe bei den Photohaloiden.* Die von BILTZ u. STEINER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 113; C. **1910**. II. 1268) bei Nachtblau beobachtete anomale Adsorption fand Vf. auch bei dem *direkten Anfärben von Halogensilbergel mit kolloidem Silber.* Das zuerst für sich ausgefällte AgBr schließt viel weniger Ag ein und zeigt viel leichter die anomale Adsorption als bei gemeinsamer Ausflockung mit dem kolloiden Ag. Die Anomalität wird anscheinend dadurch hervorgerufen, daß die zu fester Adsorption erforderliche Koagulation des Halogensilbers durch viel Ag gehemmt wird; die Adsorption nimmt nicht nur ab (dabei kommt es weniger auf die absolute Konzentration als auf das Mengenverhältnis des Ag zu dem Halogensilber an), sondern das adsorbierte Ag läßt sich durch HNO_3 leichter wieder herauslösen. Die Farbe der Photohaloide hängt dabei offenbar nur von der Teilchengröße des adsorbierten Ag (vgl. Photogr. Korresp. **1910**. 337 u. 527; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 99; C. **1910**. II. 1021 u. vorst. Ref.) ab. Durch Kochen unter W. wird einerseits die Koagulation des Halogensilbergels (reines AgBr wird nach dem Kochen nicht mehr angefärbt; bei bereits gefärbtem wird die Adsorption fester) befördert, andererseits die adsorbierten Ag-Teilchen gröber (Farbe ändert sich von Gelb nach Rot und Blau). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 42—43. Januar; 97—101. Februar 1911. [28/11. 1910.] Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

E. Gehrcke und **O. Reichenheim**, *Über das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen.* Polemik gegen J. STARK (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 711; C. **1910**. II. 1647). Die bisher tatsächlich für das Verhältnis der beiden Maxima (dem H-Atom und dem H_2-Molekül entsprechend) beobachteten Zahlen differieren nicht mehr von dem von den Vff. erwarteten und theoretisch gestützten Wert $1 : \sqrt{2} = 1 : 1{,}41$, als die Versuchsfehler betragen. — Die Vff. teilen Messungen an H_β mit; sie finden, daß die Intensitätsverteilung im Dopplerspektrum bei gleichem Kathodenfall von der Größe der Kathode abhängt; mit abnehmendem Druck nimmt die Schärfe der Linien ab. Beides ist nach STARKS Hypothese nicht zu erklären; die Beobachtungen sprechen für die Auffassung der Vff. Dagegen sind die neuen Verss. nicht mit der Annahme zu vereinigen, daß die H-Atomstrahlen und die H_2-Molekülstrahlen durch die gleiche beschleunigende Ursache ihre Geschwindigkeit erhalten. Das Zahlenverhältnis ist deutlich größer als $1 : \sqrt{2}$. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**. 111—18. 30/1. 1911. [16/12.* 1910.] Phys.-techn. Reichsanst. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Kutschewski, *Notiz über Geschwindigkeitsänderung von Kanalstrahlen.* Die Geschwindigkeitsstreuung (Verschiedenheit der Geschwindigkeiten) in einem Kanalstrahlenbündel ist um so kleiner, je geringer der Druck im Entladungs- und Beobachtungsraum ist. Es war festzustellen, ob hierfür der Druck im Beobachtungs- oder Entladungsraum maßgebend ist, und ob primär-positive, neutralisierte oder dissoziierte Kanalstrahlen hiervon gleichmäßig betroffen werden. Vf. gibt hier zunächst nur die Resultate kurz an, die er bei Wasserstoffkanalstrahlen in O_2 erhalten hat, nachdem er eine Kompensationsmethode und kleine Drucke im Entladungsraum, sowie große im Beobachtungsraum anwandte. (Physikal. Ztschr. **12**. 103—64. 1/3. [9/2.] Freiburg i. Br. Mathemat.-physik. Inst. d. Univ.) BYK.

C. Ramsauer und **W. Hausser**, *Über die aktinoelektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren; nach Versuchen von* **Rob. Oeder**. Die Abhandlung beschäftigt sich mit der von LENARD u. SAELAND entdeckten dielektrischen Verschiebung der Erdalkaliphosphore. (Ann. der Physik [4] **28**. 476; C. **1909**. I. 1222.) Zu den Verss. diente ein *Calcium-Wismut-Phosphor*, der sich auf einer Metallplatte befand u. mit einem mit dem Elektrometer verbundenen Metallring bedeckt wurde. Nach vollständiger Trocknung besaß das Präparat so gut wie gar keine Leitfähigkeit. Der aktinoelektrische Effekt steigt bei der Belichtung anfangs schnell, dann langsam, und zwar nicht proportional der Intensität, sondern nähert sich einem Höchstwert. Für gleiche Energie der Bestrahlung ist er von der Wellenlänge abhängig; er besitzt ein Maximum im Gelb und zeigt nach einem Minimum im Grün ein starkes Ansteigen gegen das Ultraviolett. (Ann. der Physik [4] **34**. 445—54. 9/3. 1911. [31/12. 1910.] Radiologisches Inst. der Univ. Heidelberg.) SACKUR.

O. W. Griffith, *Eine Bemerkung über die Bestimmung von Brechungsexponenten von Flüssigkeiten.* Die Messung des Brechungsvermögens einer Fl. kann man in einem gewöhnlichen kubischen Kolben vornehmen, dadurch daß man die beiden konjugierten Brennpunkte bestimmt. Die Fehlerquellen dieser einfachen, im Praktikum auszuführenden Bestimmung bestehen 1. in dem Einfluß der Gefäßwand u. 2. in der Abweichung von der Kugelgestalt. Der erste Einfluß ist, wenn die Dicke des Glases bekannt ist, leicht in Rechnung zu setzen, der 2. meist zu vernachlässigen. (Philos. Magazine [6] **21**. 301—9. März.) SACKUR.

Peter Paul Koch, *Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. I. Mit Anwendungen auf Interferenzspektroskopie.* Der Zweck der vorliegenden

Unters. besteht in der Ausarbeitung einer Methode, die es gestattet, die Intensitätsverteilung in Spektrallinien auszumessen. Hierzu diente das vom Vf. schon früher benutzte Prinzip (Ann. der Physik [4] **30**. 841; C. **1910**. I. 503) die Schwärzung der photographischen Platte mit der durch Vergleichsmarken bekannter Intensität erzeugten Schwärzung zu vergleichen. Zur spektralen Zerlegung diente ein großes Stufengitter, als Lichtquelle die Cadmium-Quecksilberlampe. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung bieten nur physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] **34**. 377—444. 9/3. 1911. [3/12. 1910.] München. Physik. Inst. der Univ.)
SACKUR.

Harald Lunelund, *Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern.* Die Spektrallinien einiger Metalle, wie sie von den Amalgamlampen geliefert werden, wurden mit einem 35-stufigen ECHELON-Gitter untersucht. Die Unters. erstreckte sich auf einige Linien von *Quecksilber*, *Cadmium*, *Zink*, *Wismut* und *Blei* und ferner auf dem Zeemaneffekt bei Quecksilber, Cadmium und Wismut. Die Ergebnisse, die nur physikalisches Interesse bieten, zeigen die gute Verwendbarkeit des verwendeten Spektralapparates zur Aufspaltung von Linien. (Ann. der Physik [4] **34**. 505—42. 9/3. [8/1.] Göttingen. Inst. für theoretische Physik.) SACKUR.

Harry C. Jones und **W. W. Strong**, *Die Absorptionsspektren gewisser Salze von Kobalt, Erbium, Neodym und Uranium unter dem Einfluß von Temperatur und chemischen Reagenzien.* (*32. Mitteilung.*) Photographiert und untersucht wurden die Spektren der Lsgg. von *Kobaltchlorid* in Glycerin und W., *Erbiumchlorid* in Glycerin, von Erbiumchlorid, *Erbiumnitrat* und *Erbiumsulfat* in W., *Neodymchlorid* und *Neodymnitrat* in A., Glycerin und in W., Neodymnitrat in HNO_3. Spektrophotographisch wurde verfolgt die Einw. von HNO_3 und HCl auf *Neodymacetat* u. die von HCl auf Neodymcitrat in W. Ein Spektrogramm zeigt, wie die Wasser- und Alkoholbanden von *Neodymchlorid* zusammenfallen. Am besten zeigen die Komplexität der Absorptionsspektren die Neodym- und Erbiumspektren. Aus der Tatsache, daß die Absorption verschiedener Salze in demselben Lösungsmittel sehr ähnlich ist, folgt mit Sicherheit, daß das Lösungsmittel bei der Lichtabsorption eine sehr wichtige Rolle spielt. Im Intervall 0—90° zeigen die Absorptionsbanden des Neodyms praktisch Veränderungen infolge Temperaturwechsels, nur wenn Ca u. Al gegenwärtig sind. Die Absorptionsspektren von Neodymchlorid sind andere in A., als in Glycerinlsgg. Die letzteren weisen auf das Vorhandensein von Glycerinverbb. als Zwischenprodd. hin. Die Absorption von Neodymacetat ist anders als die des Chlorids, Bromids und Nitrats. Die Spektra, welche erhalten wurden, wenn man auf das Neodymacetat anorganische SS. einwirken ließ, zeigen, daß in einigen der dabei auftretenden Rkk. wahrscheinlich einige Systeme oder Verbb. zwischen dem Acetat und dem Salz der zugefügten S. vorkommen.

Weiterhin werden eingehend untersucht die Spektrogramme von *Uranyl- und Zinkchlorid* in W., Uranylchlorid und HCl, Uranylchlorid in Glycerin, *Uranobromid* in Methylalkohol, *Uranylnitrat* in W., Mischungen von *Uranylnitrat und -sulfat* in W., *Uranoacetat* mit Zusatz von HNO_3, *Uranylnitrat* mit Zusatz von Essigsäure, *Uranylnitrat* in W. mit H_2SO_4 und mit Essigsäure, *Uranochlorid* in W., *Urano-* u. *Aluminiumchloride* in W., Uranochlorid in Glycerin und Mischungen von Glycerin und W. und in Methylalkohol, Uranoacetat in Methylalkohol, Urano- und Uranylchlorid in Aceton, Uranobromid in Methylalkohol, in W. und in Glycerin, in Salpetersäure mit Zusatz von H_2SO_4, Uranoacetat in Essigsäure mit HBr, saure Lsg. von Uranochlorid mit Zusatz von A. u. dgl. m. Die Hauptresultate der Unters. sind in folgendem zusammengefaßt. Das hauptsächlich Adsorbierende im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums ist wohl das negative Elektron, wobei es

◆

offen bleibt, ob es mit dem beispielsweise aus radioaktiven Elementen entsandten Elektron identisch ist. Die verschiedenen Koeffizienten, welche die Bewegungsgleichungen des Adsorbens bestimmen, sind Funktionen der Bedingungen, unter denen die adsorbierenden Stoffe stehen. Entsprechend der gegenwärtigen Leitfähigkeitstheorie der Lsgg. muß man erwarten, daß, wenn die Adsorbenten beim Atom existieren, ihre Eigenschaften sehr stark von dem Atom beeinflußt werden, das entweder ionisiert oder ein Teil eines Moleküls ist. Hier zeigten sich in den untersuchten Spektren gewisse Widersprüche.

Die Anionen der verschiedenen gefärbten Salze spielen eine viel weniger wichtige Rolle für die *Veränderung der Spektra als das Lösungsmittel.* Verschiedene Salze mit demselben Anion haben in demselben Lösungsmittel gewöhnlich dieselben Absorptionsspektren. Andererseits können die Absorptionsspektren der gepulverten Salze selbst sehr verschieden sein. Daraus geht als sehr wahrscheinlich hervor, daß in einer großen Anzahl von Fällen um das gefärbte Absorbens eine „Atmosphäre" von Molekülen des Lösungsmittels ist. Während die Absorption verschiedener Salze desselben gefärbten Anions im allgemeinen sehr ähnlich ist, sind die Absorptionsspektren desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln oft sehr verschieden. Die wahrscheinlichste Ursache dieser Erscheinung ist die B. von Solvaten oder mehr oder weniger beständigen Verbindungen von Salz und Lösungsmittel. Es wird das aus der Tatsache geschlossen, daß in Mischungen von zwei Lösungsmitteln, wo jedes Mittel mit besonderen Banden im Spektrum vertreten ist, die Intensität der Bande jedes Lösungsmittels eine Funktion der relativen Mengen der gegenwärtigen Lösungsmittel ist.

Die charakteristischsten Banden zeigen einige der Uranosalze in den verschiedenen Lösungsmitteln, W., Alkohole, Aceton, Glycerin. Die Gegenwart von freier HNO_3 bei Uranylnitrat, die von H_2SO_4 bei Uranylsulfat, die Gegenwart von Essigsäure beim Uranylacetat oder von HCl, $CaCl_2$ oder $AlCl_3$ bei Uranylchlorid läßt die Uranylbanden intensiver und enger werden. Auch bewirken alle Reagenzien, mit Ausnahme der HNO_3, daß die Uranylbanden gegen Rot verschoben werden. HNO_3 verschiebt stark nach Violett. Ähnlich werden die Uranobanden beeinflußt. Die Spektrophotogramme der chemischen Rkk. zeigen, daß die Änderungen, welche im Sprektrum hervorgebracht werden, wenn ein Salz in ein anderes umgebildet wird, graduell sind, während dies bei der Änderung des Lösungsmittels nicht der Fall ist. Wenn z. B. Uranylnitrat in Uranylsulfat verwandelt wird, so verschieben sich die Uranylbanden ganz allmählich in die Sulfatstellung. Weiterer Zusatz von H_2SO_4 verschiebt die Banden noch weiter. Erhöhung der Temperatur steigert die allgemeine Absorption eines Salzes in W. und läßt die Banden breiter und intensiver werden. Die Erscheinung wird deutlicher, je konzentrierter die Lsg. ist. Die Ggw. von $CaCl_2$ und $AlCl_3$ ist Ursache, daß die Chromchloridbanden auf der Seite der großen Wellenlängen mit steigender Temp. sich unsymmetrisch ausdehnen. Die Uranylchloridbanden werden nach Rot verschoben. Uranylnitrat zeigt in W. keine, in HNO_3 aber eine starke Verschiebung. Die Uranylacetat- und Sulfatbanden werden bei Erhöhung der Temp. nur schwach verschoben. Für Lsgg. von Neodym- und Erbiumsalzen wird gewöhnlich keine Verschiebung mit der Temp. beobachtet, wohl aber für Neodymchlorid bei Ggw. von $CaCl_2$. Auch werden hier die Banden schwächer. Sind die „Wasser-" und „Alkohol"-Banden der Lsg. eines Neodymsalzes in W. und A. von gleicher Stärke bei bestimmter Temp. und bestimmter Konzentration, so gehorchen diese Banden nicht dem BEER-schen Gesetz. Temperaturänderungen haben auf „Wasser-" und „Alkohol"-Banden einer Lsg. nicht die gleiche Wrkg.

Im Anschluß an ihre Unterss. suchen Vf. darzutun, wie die *Solvattheorie die Theorie der elektrolytischen Dissoziation* ergänzt, wie die Theorie der elektrolytischen

Dissoziation, so ergänzt, nicht nur eine Theorie verdünnter oder „idealer" Lsgg., sondern eine Theorie der Lsgg. überhaupt ist, und wie die Solvattheorie eine Hilfe bei der Erklärung von Tatsachen der Chemie überhaupt und ganz besonders der physikalischen Chemie darstellt. Als Beispiel wählen sie die B. u. Verseifung der Ester oder Amide durch die H-Ionen. Schließlich aber weisen sie noch auf die Bedeutung hin, welche die Natur der Lsgg. nicht nur für die Chemie, sondern auch für die allgemeine Wissenschaft haben. (Amer. Chem. Journ. **45**. 1—36. Jan. 113—59. Febr. 1911. [Okt. 1910.] JOHNS HOPKINS Univ. Physic. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Harry C. Jones und **W. W. Strong**, *Selektive Oxydation.* (*33. Mitteilung.*) Wenn *Uranobromid*, wie es bei der Reduktion von Uranylbromid mit nascierendem Wasserstoff erhalten wird, in einer Mischung von Methylalkohol und W. gelöst wird, so erhält man deutlich unterschieden nebeneinander „Wasserbanden" und Methylalkoholbanden. Fügt man zu der Lsg. ein oxydierendes Agens, so wird der Teil des Salzes, der mit dem W. verbunden ist, oxydiert, während der andere Teil, der mit dem Alkohol verbunden ist, unverändert bleibt; die „Wasserbanden" verschwinden, die „Alkoholbanden" bleiben praktisch unverändert. Mit *Uranochlorid* wurden ähnliche Wrkgg. beobachtet, wenn man Ca-Nitrat oder chlorsaures Kalium zur Lsg. setzte. Mit H_2O_2 versetzt, werden sowohl das „hydratisierte", als auch das „alkoholisierte" Salz vollständig oxydiert. Die leichte Umwandlung des „alkoholisierten" Uranosalzes in das „hydratisierte" ist wahrscheinlich auf die Ggw. der Uranylionen in W. zurückzuführen. (Amer. Chem. Journ. **45**. 36—38. Jan. 1911. [Nov. 1910.] JOHNS HOPKINS Univ. Physical Chem. Lab.) LEIMBACH.

H. Rubens, *Über langwellige Reststrahlen des Kalkspats.* Kalkspat hat für die S. 457 besprochenen sehr langwelligen Strahlen (RUBENS u. WOOD) ein Reflexionsvermögen von 47%. In der Nähe von 100 μ dürfte Kalkspat also Gebiete metallischer Reflexion besitzen. Der Vf. kombiniert die S. 457 beschriebene Methode mit der üblichen Reststrahlenmethode, indem das Licht einer Auerlampe vor dem Durchgang durch die Quarzlinsen und Diaphragmen an zwei Kalkspatflächen reflektiert werden. Das Luftinterferometer (RUBENS u. HOLLNAGEL, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 26; C. **1910**. I. 796) wird zur Best. der Wellenlängen benutzt. Die Maxima der Strahlung liegen bei 93 u. 116 μ (stärkerer, kurzwelliger und schwächerer, langwelliger Streifen). Das Intensitätsverhältnis beider Streifen wird graphisch aufgetragen. Eine einfache Beziehung zwischen den Wellenlängen der hier beobachteten Streifen metallischer Reflexion und den Wellenlängen der kurzwelligen Absorptionsgebiete des Kalkspats ist nicht zu erkennen. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**. 102—10. 30/1. [7/1.].) W. A. ROTH-Greifsw.

O. Sackur, *Zur kinetischen Begründung des Nernstschen Wärmetheorems.* (Ann. der Physik [4] **34**. 455—68. 9/3. — C. **1911**. I. 117.) SACKUR.

A. Einstein, *Bemerkung zu meiner Arbeit: „Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten . . ."* (S. 457). Der erste, der auf den Zusammenhang zwischen den optischen und elastischen Konstanten fester Stoffe aufmerksam gemacht hat, ist MADELUNG (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1910**. 43; C. **1910**. II. 54). Nach diesen Unterss. scheinen die Molekeln vollständig in ihre Atome dissoziiert zu sein, ähnlich wie bei den geschmolzenen Salzen. (Ann. der Physik. [4] **34**. 590. 9/3. [30/1.] Zürich.) SACKUR.

Arnold Heczko, *Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Chemilumineszenz. Phenylmagnesiumbromid*, das in wasserfreiem Ä. gelöst war, erstrahlt, mit feuchter

Luft in Berührung gebracht, in intensiv grünlichem Lichte, vermutlich infolge der Einw. von Wasserdampf (vgl. auch Wedekind, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 417). Man lüftet den Stopfen eines äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. enthaltenden Kolbens einige Zeit, bläst hinein und verteilt die Lsg. durch Drehen des Kolbens, so wird das Leuchten sichtbar. Durch fortgesetztes Einblasen, Zustopfen u. Drehen wird es bis zum Verbrauch der Organomagnesiumverb. fortgeführt. Oder man kann auch die äth. Lsg. längs eines schräg gestellten Brettes herabfließen lassen. — Auch Phenylmagnesiumjodid luminesciert, aber schwächer. — Die Darst. des Bromids geschieht aus 15,7 g Brombenzol, 25—30 ccm über $CaCl_2$ und Na getrocknetem Ä. und 2,4 Mg-Pulver, das mit wenig MgJ_2 überzogen ist, oder unter Verwendung von Mg und etwas Br enthaltenden Ä., durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad nach dem Abflauen der ersten Rk. (Chem.-Ztg. 35. 199. 21/2. Lab. f. analyt. Chemie. Techn. Hochschule Wien.) Bloch.

Anorganische Chemie.

George C. Whipple und **Melville C. Whipple**, *Löslichkeit des Sauerstoffs in Seewasser.* Nach den Resultaten einer Unters. von Fox (Trans. Faraday Soc. Sept. 1909. 68), die für die Abhängigkeit der *Löslichkeit von Sauerstoff* von Temp. und Salzkonzentration des Meerwassers zu der Formel:

$$1{,}000\,a = 10{,}291 - 0{,}2809\,t + 0{,}006009\,t^2 + 0{,}0000632\,t^3 - Cl(0{,}1161 - 0{,}003922\,t + 0{,}0000631\,t^2)$$

geführt hatte (a = Anzahl der ccm O im l, Cl = Teile pro Million) haben Vff. eine Tabelle berechnet, die auch den O in Gew.-% angibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 362—65. März. New-York City.) Pinner.

David Klein, *Über den Einfluß von organischen Flüssigkeiten auf die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd.* Die Unters. hat in der Hauptsache folgendes ergeben: Das W. bildet in seiner Fähigkeit, chemische Umwandlungen zu beschleunigen, keineswegs eine Ausnahme, da andere Fll. dieselbe Wrkg. haben. Die in der Überschrift genannte Rk. wird von folgenden Körpern eingeleitet: Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol; Aceton u. Methyläthylketon; Aceto-, Propio-, Valeronitril und Benzylcyanid; Benzoesäuremethylester, Essigsäurepropyl- und -isobutylester; Äthyläther; Benzaldehyd; Carvon. Einige dieser Körper wirken nicht beschleunigend auf die Rk. Eine Einw. verursachen überhaupt nicht: Schwefelkohlenstoff; Äthyldisulfid; Benzol; Amylen; Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid; Acetyl- u. Benzoylchlorid; Nitrobenzol. Es besteht kein strenger Parallelismus zwischen dem spezifischen Leitvermögen oder der Assoziation des fl. Lösungsmittels einerseits und seiner Fähigkeit, diese Rk. einzuleiten andererseits. Eine ungezwungene Erklärung der Erscheinungen liegt in der Annahme, daß eine chemische Wrkg. stattfindet, indem sich lose Zwischenverbb. zwischen den Gasen u. den beschleunigenden Lösungsmitteln bilden.

Bezüglich des verwendeten App., der Methode und der Einzelheiten der Verss. sei auf das Original verwiesen. Reiner H_2S wurde aus ZnS und HCl dargestellt. Der *Entwicklungsapp.* bestand aus dem Mantel eines Kühlers, welcher unten eingefüllt, dann abgeschmolzen wurde. An den oberen Teil war ein Hahntrichter angeblasen. Nach einer Waschflasche mit W. folgte ein $CaCl_2$-Rohr, das ebenfalls aus einem Kühlmantel hergestellt war, dann folgten ein U-Rohr u. mehrere Flaschen, die P_2O_5 enthielten. Auch SO_2 wurde in einem Kühlmantel aus $NaHSO_3$ u. konz. HCl dargestellt. Die reinen Fll. wurden in ein 25-ccm Acetylierkölbchen destilliert,

welches sofort in den Reaktionsapp. eingesetzt werden konnte. — Zum *Trocknen*, besonders von Äthylalkohol, eignet sich sehr gut *Bariumoxyd*, welches durch einstündiges Erhitzen von wasserfreiem BaO_2 auf Rotglut und Trocknen des Prod. im Exsiccator über P_2O_5, rasches Pulverisieren bereitet u. in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden kann. (Journ. of Physical Chem. **15**. 1—19. Jan. 1911. [Juni 1910.] Univ. Wisconsin. Lab. von KAHLENBERG.) BLOCH.

Otto Ruff und **Leopold Hecht**, *Über das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff.* (Vgl. RUFF, GEISEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2659; C. **1905**. II. 1151.) Es wurde ein Temperatur-Zustandsdiagramm für die *Schwefel-Ammoniaklsgg.* aufgestellt. Aus demselben läßt sich das Vorhandensein und das Existenzgebiet zweier *Schwefel-Ammoniakverbb.* herleiten von der ungefähren *Zus.* $[S(NH_3)_6]_2$ und $[S(NH_3)_3]_2$. Die erste dissoziiert schon bei ihrer Schmelztemp. zum Teil zur zweiten Verb. und NH_3 und beginnt bei —81,7° zu schm., während die zweite bis —84,6° fl. bleibt. Der Ammoniakpartialdruck dieser Verbb. ist, mit demjenigen von reinem NH_3 von gleicher Temp. verglichen, bei Tempp. oberhalb —80° ziemlich erheblich; es genügt eine verhältnismäßig geringe Verminderung des Ammoniakdruckes unter denjenigen von reinem fl. NH_3 gleicher Temp., bezw. eine geringe Erhöhung der Temp. gegenüber derjenigen von reinem NH_3 gleichen Druckes, um den Zerfall der Verbb. in S und NH_3 zu veranlassen. Die Verbb. lassen sich bei —80° in absol. A., Ä. und in Chlf. überführen, ohne ihre Färbung zu verlieren, zers. sich aber rasch, sobald ihre Lsgg. wärmer werden. — Neben diesen Verbb. enthalten die Schwefel-Ammoniaklsgg. noch H_2S und Schwefelstickstoff in kleiner Menge in Form ihrer Reaktionsprodd. mit NH_3. Diese Lsgg. sind der früheren Annahme entsprechend identisch mit den aus 1 Mol Schwefelstickstoff und 6 Mole H_2S in fl. NH_3 bereiteten Lsgg. gleicher Konzentration, doch führt die Rk. zwischen H_2S und Schwefelstickstoff erst über mehrere Zwischenstufen hinweg zu den Schwefel-Ammoniaklösungen und von da dann bei Zugabe von weiterem H_2S über eine Reihe weiterer Zwischenstufen zu Ammoniumpolysulfiden. Da die Lsgg. von S in NH_3 also wirkliche Verbb. von S und NH_3 enthalten, so ist die frühere Hypothese, daß sie kolloidalen S mit Schwefelammonium als Solbildner enthalten, bedeutungslos geworden.

Die Erstarrungskurve des Zustandsdiagrammes Schwefel-fl. NH_3 verläuft zwischen —77,34° bis —84,6°; sie hat ein Eutektikum bei —79,7° und 16,3% S, das sich bis 24% S verfolgen läßt, und ein sehr flaches Maximum bei —78,3° mit 24% S; die Kurve fällt danach ab und endet im Schnittpunkt mit der Löslichkeitskurve. Die Löslichkeit des S ist von —20,5° bis —84,6° nahezu konstant und unabhängig von der Temp. und beträgt bei —84,6° 38,85 g S auf 100 g Lsg.; oberhalb —20° steigt die Löslichkeitskurve in leichter Krümmung an; die Löslichkeit nimmt ab und wird etwas über 100° gleich Null. Der Verlauf der Erstarrungskurve ist zwischen 0 und 16,3% ein nahezu geradliniger. Nach der Schmelzpunktserniedrigung des NH_3 ist das S-Molekül in der Lsg. mindestens zweiatomig gebunden.

An *Schwefelstickstofflösungen in fl. NH_3* wurde die Lichtdurchlässigkeit für sechs verschiedene Wellenlängen gemessen. Es wurden zu immer gleichen Mengen Schwefelstickstoff und NH_3 steigende Mengen von H_2S zugefügt. In den so erhaltenen Kurven muß der Anzahl der Maxima und Minima eine mindestens ebenso große Zahl neuer Verbb., bezw. Molekülarten entsprechen. Ehe der Schwefelstickstoff durch H_2S völlig zu S zers. wird, bilden sich aus ihm und H_2S nach diesen Verss. mindestens drei verschiedene Molekülarten als Zwischenprodd. Alle drei sind in konz. Lsg. tiefblau gefärbt, die Blaufärbung ist am reinsten, wenn die Lsg. auf 1 Mol. Schwefelstickstoff 2—4 Mole H_2S enthält. Bei weiterem H_2S-

Zusatz nimmt die Lsg. mehr und mehr einen roten Ton an. Auch hier erscheinen die für $N_4S_4 + 6H_2S$ ermittelten Werte als Grenzwerte; es liegt also auch hiernach eine neue Molekülart in ihnen vor. Weitere Zugabe von H_2S bringt zwei Maxima und zwei Minima, denen bei etwa $(NH_4)_2S_5$ wieder ein Maximum folgt. Der letzte Teil der Kurve führt zur Deutung, daß die auftretenden Grenzwerte die Ammoniumpolysulfide $(NH_4)_2S_5$ bis $(NH_4)_2S_2$ sind, deren sich immer mehrere zugleich in der Lsg. in bestimmtem Gleichgewicht befinden (vgl. auch Küster und Heberlein, Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 53; **44**. 431; C. **1905**. I. 497. 1302).

Die Diagramme zeigen, daß sich das Gleichgewicht zwischen Schwefelstickstoff, H_2S und fl. NH_3 äußerst langsam einstellt. — Löslichkeit von S in NH_3: bei 0° 32,34 g S in 100 g Lsg., bei 16,4° 25,65 g, bei 30° 21,0 g, bei 40° 18,5 g, bei —20,5° 38,1 g, bei —78° 38,6 g.

Auch in den *Lsgg. von Lithium und Kalium in fl. Ammoniak* unterhalb 0° (vgl. Ruff, Geisel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 828; C. **1906**. I. 1143) nehmen die Vff. analog den Verbb. des S und des Na *fl. Verbb. des* NH_3 mit den gel. Metallen von der Zus. $Li \cdot 4\,NH_3$ und $K \cdot 5\,NH_3$ an. Diese Verbb. haben aber nichts zu tun mit den „Metallammonium" genannten Substanzen von Joannis und Moissan. (Ztschr. f. anorg. Ch. **70**. 49—69. 11/2. 1911. [5/12. 1910.] Anorgan. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) Bloch.

R. W. Wood, *Über die Schwächung der Fluorescenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase.* Fremde, chemisch inaktive Gase drücken die Fluorescenz von Brom- u. Chlordampf stark herab; das gleiche gilt für Natrium, Kalium u. Quecksilber. Joddampf u. Bromdampf stehen sich in bezug auf ihre Absorptionsspektra ganz nahe, verhalten sich aber in bezug auf Fluorescenz ganz verschieden. Denn Bromdampf fluoresciert nur bei einer bestimmten, sehr kleinen D.

Eine einfache Methode, *die Fluorescenz zu demonstrieren*, wird beschrieben, ebenso eine Methode zur *Messung der Fluorescenzintensität* (s. Original). Die Wrkg. der zugesetzten Gase auf die Fluorescenz von Joddampf nimmt mit steigendem At.-Gew. etwas zu, aber nicht proportional. Die Gase schwächen den grünen Teil der Fluorescenz stärker als den roten. Von —20 bis +20° steigt die Fluorescenz etwa linear mit der Temp. an. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**. 72—77. 15/1. 1911. [21/12. 1910.].) W. A. Roth-Greifswald.

J. Franck und **R. W. Wood**, *Über die Beeinflussung der Fluorescenz von Jod- und Quecksilberdampf durch Beimengungen von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron.* Für Argon, Stickstoff und Helium ist nachgewiesen, daß selbst bei den schwachen Feldern der unselbständigen Entladungen Elektronen ohne Massenanlagerungen existieren können. Gase, deren *Affinität zum Elektron* groß ist (stark elektronegative Gase) verringern durch ihre Anlagerung an das Elektron dessen Geschwindigkeit. Solche Gase beeinflussen auch (s. vorst. Ref.) die Fluorescenz von Dämpfen stark. Um diese Zusammenhänge zu prüfen, untersuchen die Vff. die Einw. von Helium, Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor. Helium schwächt die Fluorescenz trotz des doppelt so großen At.-Gew. nicht so stark wie Wasserstoff, Argon (40) und Wasserstoff (2) verhalten sich fast gleich. Stickstoff beeinflußt weniger, Sauerstoff stärker als Luft, Chlor stärker als A. Bei den hier untersuchten Gasen und Dämpfen ist also das At.-, bezw. Mol.-Gew. ohne Einfluß, während die Elektroaffinität dominiert. Auch die bei höheren Drucken stärkere Beeinflussung der grünen Fluorescenz als der roten läßt sich nach der Hypothese der Vff. erklären. *Quecksilberdampf* ist in seiner Fluorescenz von der Ggw. elektronegativer Gase noch abhängiger: 3 mm Sauerstoffdruck heben die Fluorescenz auf, Heliumdruck von einer ganzen Atmosphäre stört nicht merklich.

In stark elektronegativen Gasen stören sich die Moleküle leicht in der Fluorescenz; Bromdampf verträgt den geringsten Druck, für das weniger elektronegative Jod liegt das Optimum bei 0,2 mm, für das stark elektropositive Quecksilber bei mehreren Atmosphären. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**. 78—83. 15/1. 1911. [21/12. 1910.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

R. Stollé, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Natriumamid.* Die Einw. verläuft offenbar im Sinne der Gleichungen:

$$NH_2 \cdot NH_2, H_2O + NH_2Na = NH_2 \cdot NH_2 + NH_3 + NaOH$$
$$NH_2 \cdot NH_2 + NH_2Na = NH_2 \cdot NHNa + NH_3.$$

Bei Anwendung einer geringeren, als der ersten Gleichung entsprechenden Menge Natriumamid kann fast wasserfreies Hydrazin im Vakuum abdestilliert werden. Bei Anwendung eines Überschusses von Natrium tritt heftige Explosion ein, die Vf. auf das entstandene *Natriumhydrazid* zurückführt. (E. Ebler. Privatmitteilung. Aus wasserfreiem Hydrazin in Ä. und Natriumamid entsteht eine weiße, selbst entzündliche Verb., die vermutlich auch *Natriumhydrazid* ist.) Das von Scandola (Estr. aus Boll. della Soc. medico-chirurgica di Pavia **1910**; C. **1910**. II. 544) aus Hydrazinhydrat u. Natrium erhaltene Prod. hält Vf. für ein Gemisch von Natriumhydrazid und Natriumhydroxyd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 200. 31/1. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

J. Hoffmann, *Zwei neue Methoden zur Herstellung von Borwasserstoffen.* Bei der Behandlung von Ferrobor oder Manganbor mit verd. H_2SO_4 löst sich ein Teil unter Entw. von mit H verunreinigtem *gasförmigen Borwasserstoff*; der von H_2SO_4 befreite Rückstand liefert beim Erhitzen, ohne zu schm., ebenfalls ein Gemisch von H und Borwasserstoff und enthält daher *festen Borwasserstoff*. (Chem.-Ztg. **35**. 265. 11/3. Wien.) Alefeld.

R. Zsigmondy, *Über Dialyse der kolloiden Kieselsäure.* Auszugsweise Wiedergabe der Verss. von Zsigmondy u. Heyer (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 169; C. **1910**. II. 1522). (Van Bemmelen-Festschrift 7—12. [April 1910.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.) Groschuff.

Richard Lorenz, *„Pyrosole", das kolloidale Phänomen in der glühend flüssigen Materie.* Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung seiner Beobachtungen über B. und Verhalten von *Metallnebeln in geschmolzenen Salzen*. Für derartige kolloide Erscheinungen im Schmelzfluß (vgl. auch die kolloidhaltigen Glasflüsse von Zsigmondy) schlägt Vf. den Namen „Pyrosol" vor. (Van Bemmelen-Festschrift 395—98. [Sept. 1910.] Frankfurt a. M. Physik. Verein.) Groschuff.

P. A. Meerburg, *Das ternäre System Kaliumsulfat-Kupfersulfat-Wasser unterhalb 50°.* Statt des von Brunner (Ann. der Physik [2] **15**. 476 [1829]) beschriebenen hellgrünen Salzes $4CuO \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 4H_2O$ erhielt Vf. aus einer wss. Lsg. von K_2SO_4 u. $CuSO_4$ in äquimolekularem Verhältnis ein *Salz* $4CuO \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$ beim Erhitzen auf 70°. Unterhalb 50° bildet sich dieses Salz nicht. Vf. prüfte die Verss. von Trevor (Ztschr. f. physik. Ch. **7**. 468; C. **91**. II. 102) nach, indem er die Isothermen von 30 und 40° bestimmte. Ternäre Sättigungspunkte [K_2SO_4 + $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$] bei 30° 1,63% $CuSO_4$ und 12,01% K_2SO_4, bei 40° 2,61% $CuSO_4$ und 13,50% K_2SO_4; [$K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$] bei 30° 20,60% $CuSO_4$ und 3,61% K_2SO_4, bei 40° 22,53% $CuSO_4$ und 4,59% K_2SO_4. Eine an [K_2SO_4 + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$] bei 25° gesättigte Lsg. (Trevor) ist nicht möglich. (Van Bemmelen-Festschrift 356—60. [Juli bis August 1909.] Utrecht. Lab. der G. H. B. S.) Groschuff.

F. A. H. Schreinemakers und **W. C. de Baat**, *Gleichgewichte in dem System Natriumchlorid-Natriumsulfat-Kupferchlorid-Kupfersulfat-Wasser bei 25°.* (Vergl. Schreinemakers, Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 557; C. **1910**. I. 88.) Dieses System muß wegen der Rk. $2NaCl + CuSO_4 \rightleftharpoons CuCl_2 + Na_2SO_4$ als ein quaternäres betrachtet werden. *System $CuCl_2$-$CuSO_4$-H_2O.* (Die Bodenkörper sind in [ ] gesetzt.) Löslichkeit in W. bei 25° [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$] 2,454 Mol.-% $CuSO_4$; [$CuCl_2 \cdot 2H_2O$] 9,305 Mol.-% $CuCl_2$. Ternärer Sättigungspunkt [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$] 9,042 Mol.-% $CuCl_2$, 0,424 Mol.-% $CuSO_4$. — *System $CuCl_2$-$NaCl$-H_2O* (vgl. Schreinemakers und Frl. de Baat, Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 586; C. **1909**. I. 972). Ternärer Sättigungspunkt bei 25° [$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ + NaCl] 8,193 Mol.-% $CuCl_2$, 2,793 Mol.-% Na_2Cl_2. — *System $NaCl$-Na_2SO_4-H_2O* (vgl. Seidel, Amer. Chem. Journ. **27**. 52; C. **1902**. I. 453; Schreinemakers und Frl. de Baat, Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 551; C. **1909**. II. 1622). Ternäre Sättigungspunkte bei 25° [NaCl + Na_2SO_4] 4,715 Mol.-% Na_2Cl_2, 1,163 Mol.-% Na_2SO_4; [Na_2SO_4 + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$] 2,83 Mol.-% Na_2Cl_2, 2,57 Mol.-% Na_2SO_4. — *System Na_2SO_4-$CuSO_4$-H_2O* (vgl. Koppel, Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 1; C. **1902**. II. 1355). Das Doppelsalz $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ wird im folgenden mit D bezeichnet. Ternäre Sättigungspunkte bei 25° [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + D] 1,840 Mol.-% Na_2SO_4, 2,519 Mol.-% $CuSO_4$; [$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + D] 3,541 Mol.% Na_2SO_4, 0,934 Mol.-% $CuSO_4$. Löslichkeit von [D] bei 25° 2,107 Mol.-% Na_2SO_4, bezw. $CuSO_4$.

Im quaternären System treten bei 25° sechs Sättigungsflächen auf, welche sich in neun Sättigungslinien (Sättigung an [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$], [D + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$], [NaCl + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$], [NaCl + D], [NaCl + Na_2SO_4], [Na_2SO_4 + D], [Na_2SO_4 + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$], [$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + D], [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + D]) schneiden. Quaternäre Sättigungspunkte [$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + D] 0,587 Mol.-% $CuSO_4$, 8,428 Mol.-% $CuCl_2$, 1,225 Mol.-% Na_2Cl_2; [$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ + NaCl + D] 0,284 Mol.-% $CuSO_4$, 7,994 Mol.-% $CuCl_2$, 2,800 Mol.-% Na_2Cl_2; [NaCl + Na_2SO_4 + D] 0,371 Mol.-% Cu_2SO_4, 0,898 Mol.% Na_2SO_4, 4,891 Mol.-% Na_2Cl_2, oder auch 0,371 Mol.-% $CuCl_2$, 1,269 Mol.-% Na_2SO_4, 4,520 Mol.-% Na_2Cl_2; [Na_2SO_4 + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + D] 0,184 Mol.-% $CuSO_4$, 2,546 Mol.-% Na_2SO_4, 2,826 Mol.-% Na_2Cl_2. (Van Bemmelen-Festschrift 361—67. [Sept. 1910.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) Groschuff.

G. P. Baxter und **R. D. Warren**, *Die Wirksamkeit von Calciumbromid, Zinkbromid und Zinkchlorid als Trockenmittel.* Da Verss. von Baxter und Hines (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 779; C. **1906**. II. 306) gezeigt haben, daß durch P_2O_5 HCl teilweise Zers. erfährt, und da HBr auch durch konz. H_2SO_4 zers. wird, suchten Vff. nach einem geeigneten Trockenmittel für saure Gase, vor allem HBr, u. bestimmten deshalb die Trocknungsfähigkeit von geschmolzenem $CaBr_2$, $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$. Zu diesem Zwecke leiteten sie ein gemessenes Volumen wasserhaltige Luft über das betreffende Salz u. bestimmten die zurückbleibende Wassermenge durch Überleiten über P_2O_5. So ergaben sich für die niedrigsten Hydrate folgende Wassertensionen:

	0° mm	25° mm	50° mm
$CaBr_2$	0,09	0,18	0,19
$ZnBr_2$	0,28	1,16	6,34
$ZnCl_2$	—	0,85	2,19

$CaBr_2$ ist demnach wegen seiner geringen Wassertension und deren geringer Veränderlichkeit mit der Temp. zum Trocknen von HBr besser geeignet als $ZnBr_2$.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

$ZnCl_2$ ist für die Entwässerung von HCl vorteilhafter als $CaCl_2$, aber schlechter als konz. H_2SO_4. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 340—44. März. Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

Gregory Paul Baxter und **Truman Stephen Woodward**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum wässeriger Neodymchloridlösungen.* Im Anschluß an die anläßlich der Atomgewichtsbestimmung des Nd ausgeführten Beststs. des Absorptionsspektrums (vgl. S. 537) haben Vff. mit Hilfe eines Quarzspektrographen das ultraviolette Absorptionsspektrum einer reinen $NdCl_3$-Lsg. gemessen (gesättigte Lsg., sowie $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ dieser Konzentration) und folgende Wellenlängen für die Mitten der Absorptionsbanden gefunden: 4327, 4290, 4274, 4180, 3801, 3556, 3540, 3507, 3465, 3399, 3288, 3231, 3144, 3067, 3047, 3030, 3015, 2998, 2983, 2937, 2913, 2902. Die Zahlen stimmen mit denen früherer Beobachter (vgl. z. B. HOLMBERG, Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 113; C. **1906**. II. 1595; **1907**. I. 1308) gut überein, doch wurden mehr Absorptionsstreifen beobachtet als früher. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 270—72. März. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

Gregory Paul Baxter, **Thorbergur Thorvaldson** und **Victor Cobb**, *Revision des Atomgewichts des Eisens.* Dritte Mitteilung. *Analyse des Ferrobromids.* Da die beiden früheren, im HARVARD-Inst. ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Eisens sehr verschiedene Werte ergeben haben (55,883 für C = 16, vergl. RICHARDS, BAXTER, Ztschr. f. anorg. Ch. **23**. 245; C. **1900**. I. 947, und 55,845 für Ag = 107,88, vgl. BAXTER, Ztschr. f. anorg. Ch. **38**. 233; C. **1904**. I. 498) haben Vff. die zweite dieser Beststs. (Analyse von $FeBr_2$), die weniger genau zu sein schien, wiederholt und den Wert **55,838** gefunden. — Von Einzelheiten der Best. sei folgendes erwähnt: $FeBr_2$ wurde durch Lösen von reinem Fe in HBr und Umkrystallisieren aus HBr dargestellt und in einem Strome von N, der durch Durchstreichen von konz. HBr-Lsg. mit HBr gesättigt und über geschmolzenem $CaBr_2$ getrocknet war, entwässert und geschmolzen. — Das Verhältnis $FeBr_2 : 2\,Ag$ wurde im Mittel von 11 Beststs. zu 0,999 585, das Verhältnis $FeBr_2 : 2\,AgBr$ in 11 Beststs. zu 0,574 213 gefunden. Aus beiden berechnet sich für Ag = 107,880 der oben angegebene Wert, für Ag = 107,870 wird Fe = 55,833. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 319—36. März. Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

Gregory Paul Baxter und **Thorbergur Thorvaldson**, *Revision des Atomgewichts des Eisens.* Vierte Mitteilung. *Das Atomgewicht des Meteoreisens.* Vff. haben mit Material des 1903 bei Cumpas in Mexiko gefundenen, 63 Pfund schweren Meteoriten eine Atomgewichtsbestimmung des Eisens vorgenommen. Zur Trennung von Ni und Co wurde das Fe in verd. HCl gelöst, mit NH_3 nahezu neutralisiert und H_2S eingeleitet, dann das Filtrat mit NH_3 übersättigt, mit H_2S gefällt und in 4%ig. HCl gelöst. Nach zweimaliger Behandlung waren nur noch geringe Mengen Ni und Co vorhanden, die durch neunmaliges Ausfällen des Fe^{III} durch NH_3 in Ggw. von viel NH_4-Salz beseitigt wurden. Das so gewonnene reine $Fe(OH)_3$ wurde in Sulfat verwandelt, das Fe elektrolytisch gefällt und nach der im vorst. Ref. beschriebenen Methode in reines $FeBr_2$ verwandelt, dessen Analyse die Werte Fe = 55,837 u. 55,835 ergab. Es scheint demnach zwischen gewöhnlichem Fe und Meteoreisen kein Unterschied zu bestehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 337—40. März. Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

K. A. Jeriomin, *Zur Theorie über die Graphitbildung in Eisenlegierungen.* Es ist bekannt, daß das Glühen von Roheisen zur Graphitbildung führt. Nach der Hypothese von GOERENS entsteht Graphit immer durch Zerlegung des Cemen-

tits. Der Vf. diskutiert eingehend die einschlägigen Tatsachen und kommt zu dem Resultat, daß *zwei verschiedene Formen* des *Cementits* angenommen werden müssen. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 93—98. 1/2. 1911. [25/12. 1910.] St. Petersburg. Metallurgisches Lab. des Berg-Inst.) SACKUR.

E. Heyn, *Zur Theorie über die Graphitbildung in Eisenlegierungen.* Die von JERIOMIN (vgl. vorst. Ref.) gegen die Anschauungen des Vfs. erhobenen Einwände beruhen auf einer irrtümlichen Auffassung der Phasenlehre. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 182. 1/3. [10/2.] Groß-Lichterfelde.) SACKUR.

O. Carrasco, *Über die Natur der Zinkperoxyde.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **39**. II. 47; C. **1909**. II. 1039.) Reines, von CO_2 freies ZnO, das durch Glühen von sehr leichtem $ZnCO_3$ bei nicht zu hoher Temp. gewonnen, ergab mit äth. H_2O_2-Lsgg. unter den verschiedensten Versuchsbedingungen eine *Verb.* (bei 60—70° getrocknet) der Zus. $Zn_4O_7,2H_2O$, identisch mit der Verb. $Zn_4O_7,4H_2O$ von DE FORCRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 601; **135**. 103). Höhere Oxydationsprodd. ließen sich nicht gewinnen. Beim Erhitzen einer Mischung von ZnO mit anderen Salzen (KCl und $ZnCl_2$) und überschüssigem H_2O_2 auf 100° im Wasserbade entsteht eine *Verb.* Zn_3O_5,H_2O, identisch mit den Verbb. $Zn_3O_5,2H_2O$ und $Zn_3O_5,3H_2O$ von DE FORCRAND. Die beiden Peroxyde sind gelbrote Pulver, die an der Luft keine CO_2 absorbieren und im Capillarrohr sich unter Explosion bei 212—216° zers.; das Peroxyd, $Zn_4O_7,2H_2O$, zers. sich schon bei etwa 150°. Nach Vf. sind die Peroxyde $Zn_4O_7,2H_2O$ und Zn_3O_5,H_2O wahre Verbb., deren höhere Hydrate $Zn_4O_7,4H_2O$, $Zn_3O_5,2H_2O$ und $Zn_3O_5,3H_2O$ von DE FORCRAND beschrieben worden sind. Es handelt sich hierbei, entgegen KURILOW (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 618; C. **1903**. II. 1161) nicht um intermediäre Oxydationsprodd., vielmehr um wahre, mehr oder weniger hydratisierte Peroxyde. Vf. betrachtet sie als *Perzinksäuren* der Formeln $(OH)ZnO\cdot O\cdot Zn\cdot O\cdot O\cdot Zn\cdot O\cdot O\cdot Zn(OH),H_2O$, bezw. $(OH)Zn\cdot O\cdot O\cdot Zn\cdot O\cdot O\cdot Zn(OH)$. (Gazz. chim. ital. **41**. I. 16—20. 6/2. 1911. [14/6. 1910.] Mailand. Lab. der Fabrik CARLO ERBA di Dergano.) ROTH-Cöthen.

A. D. Holdcroft, *Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit von Zinkoxyd in geschmolzenem Bleisilicat und Bleiborat.* Bleioxyd, Quarzpulver und Zinkoxyd wurden fein gepulvert, in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt u. im Gasofen geschmolzen. Eine Verflüchtigung von Blei aus dem Bleisilicat tritt dabei nicht ein. Die Löslichkeit von ZnO in 100 g Bleisilicat, bezw. Bleiborat zeigt nachstehende Tabelle:

bei 1000°	850°	für
13—14 g	7 —10 g	$PbO\cdot SiO_2$
60—70 g	50—60 g	$PbO\cdot B_2O_3$

Es wird auch die Löslichkeit des ZnO mit der von Zinksilicat u. von Willemit verglichen. (Transact. Engl. Ceram. Soc. **9**. 37—40; Sprechsaal **44**. 85. 9/2.) BLOCH.

C. Russo, *Anodische Auflösungsgeschwindigkeit von Nickel in einfach normaler Schwefelsäure.* Die anodische Auflösung von Nickel ist bisher nur bezüglich der Abweichungen von FARADAYS Gesetz studiert worden. Vf. will die Frage der Auflösungsgeschwindigkeit allgemeiner behandeln. Als unabhängige Variable werden angesehen: die Beschaffenheit der Metalloberfläche, die Natur und Konzentration des Elektrolyten, die Temp., die Stromdauer und Stromstärke. Als Kathoden dienten mit H_2 gesättigte Ni-Elektroden; die Sättigung vollzog sich elektrolytisch mit einer Hilfsanode. Die hierbei aufsteigenden Gasblasen ver-

hinderten die störende, von Le Blanc und Levi konstatierte vorübergehende Aktivität der bei den benutzten Stromstärken sonst passiven Anode. Die H_2SO_4 enthielt etwas $NiSO_4$. Bei glatter Nickelanode war unter diesen Bedingungen bei konstanter Stromstärke die gel. Ni-Menge der Zeit proportional. Bei rauher Oberfläche war das nicht mehr ganz der Fall, weshalb für jede Stromstärke Beststt. der nach verschiedenen Zeiten gel. Ni-Mengen erforderlich waren. Wird bei glatter Anode die Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke aufgetragen, so geht sie von 0,2 Amp. bis 0,4 Amp. ein wenig herunter, um dann bis zu 1 Amp. geradlinig stark anzusteigen. Bei Benutzung der rauhen Oberfläche trat deutlicher hervor, daß der Teil der Kurve bis 0,4 Amp. eine abwärts gerichtete gerade Linie ist. Daß die Mittelwerte der Auflösungsgeschwindigkeit hier in der richtigen Weise genommen sind, wird mathematisch mit Hilfe eines Kriteriums von Lagrange gezeigt. Bei kathodischer Polarisation und Bewegung der Fl. zerfällt die Kurve ebenfalls in zwei geradlinige Stücke mit einem Minimum bei 0,4 Amp. Bei Stromstärken unterhalb 0,1 Amp., wo das Nickel noch aktiv ist, gilt das Gesetz von Faraday. An Stelle der beiden Geraden tritt dann eine einzige vom Ursprung ausgehende Gerade, welche die Proportionalität zwischen der aufgel. Menge und der Stromstärke, wie es eben das Faradaysche Gesetz verlangt, darstellt. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 491—508. 10/1. 1911. [März 1910.] Pisa. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie.) Byk.

C. Russo, *Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeit und der anodischen Polarisation von Nickel in normaler Schwefelsäure.* (Vgl. vorst. Ref.). Um den Grund für das Minimum der Kurve festzustellen, welche die Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromintensität darstellt, hat Vf. die Polarisation in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke untersucht. Dazu bediente er sich einer Kalomel-Hilfselektrode, die in eine KCl-Lsg. eintauchte, welche letztere durch ein U-Rohr voll Schwefelsäure mit der Zelle (s. vorst. Ref.) kommunizierte. Die Beobachtung der Stromstärke des Kreises, in dem die Ni-Anode und die Kalomelelektrode als Elektroden fungierten, gab unter Berücksichtigung des inneren Widerstandes der gesamten Elektrolyte die Polarisation. Ist I die Stromstärke, π die Polarisation, so gilt $\pi = \alpha + \beta \log I$. Diese Formel läßt sich aus der Theorie der Polarisation herleiten, wenn man diese nach Jahn u. Schönrock logarithmisch abhängig von dem in der Anode gelösten Sauerstoff setzt. Wenigstens gilt dies für den stationären Zustand, wo ebensoviel O_2 durch Diffusion aus der Elektrode entweicht, wie ihr durch Elektrolyse zugeführt wird. Nach einer Hypothese von Muthmann und Frauenberger bewirkt der gelöste O_2 eine Erniedrigung der Lösungstension des Metalles, gerade wie eine gelöste Substanz den Dampfdruck einer Fl. erniedrigt. Um den Knick bei 0,4 Amp. zu erklären, wird angenommen, daß hierfür Gründe vorliegen, die mit dieser Art von Polarisation nichts zu tun haben, nämlich die Entladung von HSO_4'-Ionen. Verss. mit Stromunterbrechung zeigen, daß unterhalb eines gewissen Grades der Polarisation der Diffusionskoeffizient des O_2 nicht mehr als konstant angesehen werden kann. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 508—18. 10/1. 1911. [9/7. 1910.] Pisa. Universitätsinst. f. allgem. Chemie.) Byk.

Alexander Samsonow, *Über ein neues Urankolloid.* Vf. erhielt bei *elektrolytischer Reduktion von Uranylchlorid* außer der dunkelgrün gefärbten Uranochloridlsg. einen schwarzen Nd., der sich glatt in W. löste. Die sehr dunkel mit einem Stich ins Gelbe gefärbte Lsg. desselben zeigte das Verhalten einer *kolloiden Lösung von Uranoxyd*, UO_2, mit den für ein positives Kolloid typischen Fällungsrkk. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **8**. 96—97. Febr. 1911. [1/12. 1910.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) Groschuff.

Georg Kaßner, *Über die Oxydation des Bleioxyds unter dem Einfluß des Lichts und der Luft. Beitrag zur chemischen Wirkung des Lichts.* Vf. hat seinen früheren Vers. (Arch. der Pharm. **241**. 696; C. **1904**. I. 251) in der Weise wiederholt, daß er 0,1 g reines, gut getrocknetes Bleioxyd zusammen mit P_2O_5 in einem 250 ccm-Kolben aus weißem Glas 7 Jahre lang der Wrkg. des Sonnenlichts aussetzte, wobei sich ergab, daß im Gegensatz zu den im Jahre 1903 erhaltenen Resultaten Bleioxyd durch Sonnenlicht und Luft nicht oxydierbar ist, wenn jede Spur von Feuchtigkeit ferngehalten wird. Die Lichtoxydation des PbO unter B. von Mennige ist also ein Vorgang, welcher sich nur dann abspielt, wenn neben O auch W. zugegen ist. Die erforderliche Wassermenge kann sehr gering sein, muß aber jedenfalls größer sein, als sie durch P_2O_5 etwa noch in der mit diesem Stoff in Berührung stehenden Luft belassen wird. Die l. c. gegebene Deutung, daß bei der Lichtoxydation des Bleioxyds primär O-Moleküle in Atome gespalten, bezw. ionisiert werden, und derartig aktivierter O sekundär an PbO angelagert wird, muß demnach verlassen werden. Es bleibt alsdann keine andere Erklärung übrig, als die Lichtoxydation von Bleioxyd mit geringem Feuchtigkeitsgehalt für eine Art indirekter Autoxydation zu halten, bei welcher durch die prädisponierende Wrkg. des Lichts eine Auflockerung, bezw. Dissoziation des Bleioxydhydrats stattfindet, worauf sich Moleküle O an das Blei oder den abspaltenen H anlagern. Durch Umlagerung, bezw. durch die oxydierende Wrkg. des so gebildeten Peroxyds entsteht alsdann Bleidioxyd und aus diesem durch Aufnahme von Bleioxyd die Mennige. (Arch. der Pharm. **249**. 22—30. 17/2. Münster. Pharm. Abt. des Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Conrad Amberger, *Zur Kenntnis des kolloidalen Quecksilbers.* Unter Verwendung der Methode von PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2195; C. **1902**. II. 285) gelingt es, aus Quecksilberoxydulsalz zu fl. und festen Hydrosolen des Quecksilbers zu gelangen, die zwar in fester Form monatelang unverändert bleiben, in Lsg. aber nur kurze Zeit haltbar sind. Werden verd. Mercuronitratlsgg. mit alkal. Lsgg. von Protalbin- oder Lysalbinsäure zusammengebracht, so läßt sich mittels Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin das flüssige Hydrosol des Hg — blaugrau undurchsichtig im auffallenden, klar durchsichtig rotbraun im durchfallenden Licht — erhalten. Doch neigen diese Lsgg. bereits während der Dialyse zur Farbenänderung und Sedimentation. Der Vers., die Lsg. auf dem Wasserbad zu konzentrieren, führt zur vollständigen Farbenänderung und fast völliger Abscheidung des Kolloids in nicht mehr l. Form. Die Überführung in den festen Zustand ist nur möglich bei Fällung des Kolloids aus saurer Lsg. durch verd. Essigsäure und möglichst raschem Trocknen des in wenig Alkali wieder gel. Nd. Hierbei werden durch die Essigsäure die Adsorptionsverbb. des festen Hg-Hydrosols mit Protalbin- oder Lysalbinsäure gefällt, die dann durch Alkali zu den ursprünglichen fl. Hg-Hydrosolen regeneriert werden. Mit Lysalbinsäure als Schutzkomponente lassen sich noch l. Präparate erhalten, welche in trocknem Zustand bis 92,6% Hg aufweisen. Die Löslichkeit dieser Präparate nimmt von Tag zu Tag ab. Dagegen sind niedriger prozentige, mit protalbinsaurem Na erhaltene Präparate auch in fester Form relativ beständig.

Bei Anwendung von Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$, als Reduktionsmittel kann man aus Mercuronitrat mit protalbin- oder lysalbinsaurem Na leicht l. Präparate von relativ großer Beständigkeit darstellen, welche aber neben Hg noch HgS enthalten. Das kolloidale Quecksilbersulfid dürfte hier neben den Eiweißspaltprodd. als zweites Schutzkolloid wirken, und durch die gemeinsame Wrkg. dieser Schutzkomponenten erklärt sich die relativ hohe Beständigkeit der so dar-

gestellten Präparate. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 88—93. Febr. 1911. [18/11. 1910.] Pharmaz. Inst. Univ. Erlangen.) BLOCH.

Lecoq de Boisbaudran, *Über die Dehydratation der Salze.* Nach ROSENSTIEHL (Sitzungsber. d. Soc. Chim. de France 10. Febr 1911, S. 7—9) soll es kein Beispiel eines Salzes geben, welches nur 1 Mol. H_2O verliert, ausgenommen jene Salze, welche nur 1 Mol. H_2O enthalten. Dem gegenüber verweist der Vf. auf seine früheren Arbeiten (Ann. Chim. et Phys. [4] **18**. [1869]), wo Salze mit mehreren Mol. H_2O beschrieben sind, welche nur $1H_2O$ abgeben können. Zum Beispiel verwandelt sich quadratisches Cuprisulfat, $CuSO_4 \cdot 6H_2O$, leicht in klinoedrisches $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ spontan oder beim Impfen mit einer Spur $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Orthorhombisches Kobaltsulfat, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, verwandelt sich in klinorhombisches $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ beim Impfen mit letzterem Salz oder beim Erhitzen eines Punktes der Gefäßwand am Rand der Fl. Klinorhombisches Nickelsulfat, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, verwandelt sich auf die gleiche Weise in klinorhombisches $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, oder in quadratisches $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ beim Impfen mit letzterem Salz, dem stabilsten $NiSO_4$ über 25°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 356—58. [13/2.*].) BLOCH.

A. Rosenstiehl, *Über das polymerisierte Wasser und das Krystallisationswasser. Antwort an Herrn Lecoq de Boisbaudran.* Der Vf. studierte die Zusammenhänge zwischen der physikalischen Hypothese vom polymerisierten W. u. der chemischen Tatsache vom Krystallisationswasser. Nach RÖNTGEN (1891) u. SUTHERLAND (1900) ist das W. bei gewöhnlicher Temp. als ein Gemisch polymerisierter Moleküle zu betrachten, zusammengesetzt einerseits aus Wasserdampf (normales W., H_2O), andererseits aus Eis, polymerisiertem W. $(H_2O)_3$. Die Anteile ändern sich rasch mit der Temp. — Eine Statistik über 179 hydratisierte und krystallisierte Salze (nach dem Chemikerkalender) ergibt alle Zahlen an H_2O von 1 Mol bis 12 Mol in natürlicher Reihenfolge. Von hier ab schreitet die Anzahl der Molekule nur um je 3 fort bis zur Grenzzahl von 24 Mol. Die Gesamtheit der Ausdrücke mit $(H_2O)_3$ bildet eine sehr gleichmäßige Reihe vom ersten bis zum achten Glied; nur die Beziehung $7(H_2O)_3 = 21$ aq. scheint zu fehlen. Von 4 Mol H_2O ab findet man eine Reihe von Salzen, deren partielle Dehydratation auf die gemeinsame Existenz von zwei Molekülarten H_2O in dem gleichen Krystall hinweist, welche sich durch die zur Entfernung nötige Temp. unterscheiden. Ist nun *das Wasser* wirklich ein Gemisch von drei Arten H_2O, entsprechend RÖNTGEN, so findet das sich auflösende wasserfreie Salz diese Arten auch vor, und man kann erwarten, diese selben Arten in dem sich aus der Lsg. ausscheidenden Hydrat wiederzufinden. Die Existenz solcher Gruppen, welche in das Molekül des Hydrats ein- und austreten, ohne sich zu fraktionieren, wird nun durch das Experiment tatsächlich erwiesen. Am häufigsten findet sich das *Wasser in Form von* $(H_2O)_3$ in den an W. reicheren Krystallmolekülen. Diese ist bei niedriger Temp., bei der Temp. der Ausscheidung des Krystalls aus der Mutterlauge, die beständigste Form. Manchesmal findet sie sich gemischt mit den Gruppen H_2O u. $(H_2O)_2$, welche der Trocknung energischer widerstehen.

Die im vorhergehenden Referat von LECOQ DE BOISBAUDRAN erwähnte Dehydratation um 1 Mol. H_2O bezieht sich nur auf die Verff. der Trennung der Krystallsalze von ihrer Mutterlauge nach den im Laboratorium üblichen mechanischen Methoden, im trockenen Vakuum, bei gewöhnlicher Temp. oder bei Fällung aus wss. Lsg. durch A., nicht aber auf die von LECOQ DE BOISBAUDRAN angegebenen feineren Methoden der Dehydratation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 598 bis 601. [6/3.*].) BLOCH.

G. A. Barbieri, *Über die komplexen Molybdate der seltenen Erden.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 540; C. **1908**. II. 28). Die Krystalle des *Ammoniumceromolybdats*, $(NH_4)_3CeMo_7O_{24} \cdot 12H_2O$, sind nicht monoklin, sondern triklin. Sie sind von E. Billows wie auch die des *Ammoniumlanthanomolybdats*, $(NH_4)_3LaMo_7O_{24} \cdot 12H_2O$, geometrisch und optisch näher untersucht. Die Cero- und Lanthanoverb. geben feste Lösungen ineinander, die beim Zufügen von Lsgg. der Nitrate der beiden Erden zu einer konz. Lösung von Ammoniummolybdat entstehen und deren Farbe von Rubinrot (die Ce-reichen) zu Bernsteingelb (die La-reichen) geht. Krystalle, in denen 30% der Ce-Verb. auf 70% der La-Verb. kamen, wurden gemessen. — An neuen Verbb. wurden hergestellt: *Ammoniumneodymmolybdat*, $(NH_4)_3NdMo_7O_{24} \cdot 12H_2O$, bereitet wie die Ce-Verb. Gute Krystalle wurden erhalten, wenn man zu einer konz., lauwarmen Ammoniummolybdatlsg. allmählich Neodymnitrat oder -chlorid fügte. Die Verb. gibt Mischkrystalle mit der entsprechenden Ce-Verb. Tafelförmige, durchscheinende, lila gefärbte Krystalle. — *Ammoniumpraseodymmolybdat*, $(NH_4)_3PrMo_7O_{24} \cdot 12H_2O$, wird wie das Neodymsalz bereitet, mit dem es isomorph ist. Mit Didymsalzen (Nd + Pr + Sm) werden Krystalle von gleicher Zus. wie mit Pr- und Nd-Salzen erhalten. Das Pr-Salz ist ein mikrokrystallinisches Pulver von meerblauer Farbe. — *Ammoniumsamaromolybdat*, $(NH_4)_3SmMo_7O_{24} \cdot 12H_2O$. Bereitungsweise wie die vorangehenden Verbb. Mikrokrystallinisches, weißes Pulver. Die drei Verbb. sind von E. Billows geometrisch und optisch untersucht. Das Metall der seltenen Erde ist in allen dreien ein Teil des Anions. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 18—21. 8/1. Ferrara. Chemisches Inst. d. Univ.) Byk.

Arthur Müller, *Über die Herstellung des Hydrosols der Wolframsäure.* Man löst Wolframoxytetrachlorid, $WOCl_4$, in wasserfreiem Ä. (5 g in 25 ccm), fügt das gleiche Volumen absol. A. hinzu, gießt durch ein trockenes Filter und verd. (auf 100, resp. 250 ccm) mit absol. A. Ist die Lsg. hinreichend mit A. verd., so erhält man beim Zufügen von W. Lsgg., die das typische Verhalten von Hydrosolen der Wolframsäure zeigen. Ist die alkoh. Lsg. nicht genügend verd., so entsteht auch bei tropfenweisem Zusatz von W. (resp. umgekehrt) ein flockiger, bläulichweißer Nd. von *Wolframsäurehydrat*, der beim Auswaschen mit W. durch das Filter geht u. dabei ebenfalls eine typische kolloide Lsg. gibt. Der „semikolloide" Charakter der Grahamschen Wolframsäure ist wahrscheinlich durch einen relativ hohen Gehalt an stabilisierenden Ionen bedingt. (Van Bemmelen-Festschrift 416—21; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **8**. 93—95. Febr. 1911. [29/10. 1910.] Fürstenwalde.) Groschuff.

Alfred Lottermoser, *Starre kolloide Lösungen.* Vf. weist darauf hin, daß die von Benedicks (S. 464) gegebene Theorie der B. des *Troostits* ganz mit der von Zsigmondy („Zur Kenntnis der Kolloide", S. 128) gegebenen Theorie der B. des Goldrubinglases übereinstimmt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **8**. 95—96. Febr. 1911. [19/12. 1910.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) Groschuff.

N. Parravano und **E. Viviani**, *Das ternäre System Kupfer-Antimon-Wismut.* Zusammenfassung einer Reihe von Einzelarbeiten über diesen Gegenstand. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 835; II. 69. 197. 243. 343; C. **1910**. II. 549. 966. 1283. 1650.) Zum Schluß wird eine perspektivische Photographie des räumlichen Zustandsdiagrammes des Systems der drei Metalle gegeben. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 445—75. 10/1. 1911. [2/3. 1910].) Byk.

Organische Chemie.

T. B. Aldrich, *Tribrom-tert-butylalkohol*, $C_4H_7OBr_3$. Vf. hat analog dem von Willgerodt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2451; **15**. 2305) aus Chlf. und Aceton dargestellten Chloreton durch Einw. von festem kaustischen Alkali auf ein Gemisch von Aceton und Bromoform den *Tribrom-tert-butylalkohol*, $C_4H_7OBr_3 = CBr_3C(OH)\cdot(CH_3)_2$, erhalten, Krystalle (aus verd. A.), F. 167—176°, verflüchtigt sich langsamer als das Cl-Prod. Vf. bezeichnet das Prod. in Anlehnung an den Handelsnamen der Willgerodtschen Verb. als *Brometon*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 386 bis 88. März. Detroit. Mich. Department of Experim. Med. Parke, Davis & Co.) Pinner.

Theodor Curtius, *Über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms*. Zusammenfassender Vortrag in der I. allgemeinen Sitzung der 23. Hauptvers. des Vereins deutscher Chemiker zu München am 19/5. 1910. — Es werden u. a. einige Demonstrationsverss. über die Hydrolyse des einfach wie des doppelt gebundenen Stickstoffdoppelatoms, die mit dem *1,2,4,5-Tetrazin* und seinen partiell hydrierten Derivaten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3161; C. **1908**. II. 1581) ausgeführt werden, beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 2—10. 6/1. 1911. [9/12. 1910].) Busch.

Herbert N. Mc Coy und **William C. Moore**, *Organische Amalgame: Substanzen mit metallischen Eigenschaften, die zum Teil aus nicht metallischen Elementen zusammengesetzt sind.* Durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. von *Tetramethylammoniumchlorid* in absol. A. mit Hg-Kathode und Ag-Anode bei —10° (18 Volt) erhielten Vff. ein *Tetramethylammoniumamalgam* in krystallinischer, silberweißer Form. Steigt die Temp. über 0°, so ist die krystallinische Struktur weniger ausgeprägt. Das Amalgam ist leichter als Hg, seine Oberflächenspannung ist geringer als die des Hg. Zwischen —10 u. 0° ist die Aufblähung nur gering, bei höherer Temp. bläht es sich stark auf und erreicht bei 25° ca. das doppelte Volumen. Bei 0° ist das Amalgam sehr beständig, bei höherer Temp. unterliegt es rascher Zers. unter B. von *Trimethylamin*. Mit reinem Wasser reagiert es heftig unter Entw. von Wasserstoff und B. einer erst schwarzen, dann grauen, kolloiden Lsg. von Hg; die Menge von kolloidem Hg, die dabei in Freiheit gesetzt wird, ist nicht konstant (0,71—3,87 Atome pro $N(CH_3)_4$-Ion). Eine k. konz. Lsg. von NH_4Cl reagierte mit dem Amalgam ohne jede B. von kolloidem Hg unter Entstehung von Ammoniumamalgam. Lsgg. von KCl und NaCl ergaben ebenfalls keine B. von kolloidem Hg, während RbCl eine geringe Menge davon gab. CsCl gab kolloides Hg, jedoch erfolgte die Rk. minder heftig als mit reinem W. Außer im Falle des Caesiums entstand jedesmal das betreffende Amalgam. Eine wss. Lsg. von $CuSO_4$ gab mit Tetramethylammoniumamalgam Cu-Amalgam unter B. von wenig kolloidem Hg, $HgCl_2$ wurde unter B. von kolloidem Hg zu HgCl reduziert, und zwar rascher als durch reines Hg, wss. n.-HCl reagiert heftig, aber nur unter geringer B. von kolloidem Hg. — Vff. verfolgten durch Leitfähigkeitsmessungen die Geschwindigkeit der B. von $N(CH_3)_4$-Ionen bei der Rk. des Amalgams mit absol. A. Sie beträgt bei 0° ca. 5% pro Minute.

Die elektromotorische Kraft einer Tetramethylammoniumamalgamelektrode in 0,5-n. absol.-alkoh. und wss. $N(CH_3)_4Cl$-Lsgg. wurde gegen eine dezinormale Kalomelelektrode gemessen. Nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stromes blieb das Potential einige Zeit konstant bei ca. 2,62 Volt u. fiel dann rasch zu einem neuen konstanten Wert von ca. 2,00 Volt. Bei der wss. Lsg. war der Wert des Potentials, während der polarisierende Strom floß, ca. 2,4 Volt, auch

nach dem Öffnen sofort auf 2,0 Volt, dann allmählich auf 1,6 Volt, zuletzt zu 0. Diese zwei Werte entsprechen wahrscheinlich je 2 Phasen des Amalgams.

In gleicher Weise wie das Tetramethylammoniumamalgam stellten Vff. *Monomethylammoniumamalgam* dar. Das Potential der Zelle Monomethylammoniumamalgam — 0,5-n. $CH_3NH_2 \cdot HCl$-Lsg. — 0,1-n. Kalomelelektrode wurde bestimmt. Hier sind die Potentiale in Berührung mit W. höher als mit A., ebenso beim Ammoniumamalgam, auch reagiert dieses mit A. stärker als mit W.

Aus einer Anzahl anderer Salze [$(CH_3)_2NH \cdot HCl$, $(CH_3)_3N \cdot HCl$, $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, $(C_2H_5)_4NCl$, $C_3H_7NH_2 \cdot HCl$, $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$, $JCH_2(CH_3)_3NJ$, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot HCl$, $C_6H_5N(:N) \cdot HCl$, Pyridinhydrochlorid, $(CH_3)_4PJ$, $(CH_3)_4SbJ$, $(CH_3)_3SJ$, $NH_2OH \cdot HCl$, $NH_2NH_2 \cdot HCl$] konnten bei gleicher Arbeitsweise keine Amalgame erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 273—92. März. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) Pinner.

A. W. Stewart, *Über die Carboxylgruppe in statu nascendi.* Vf. wendet sich gegen die Kritik, die Petrenko-Kritschenko (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 314; C. **1910**. I. 1335) an seinen Ansichten über die Rkk. der Carbonylgruppe geübt hat. Vf. geht nochmals auf seine Ansichten, die er inzwischen etwas modifiziert hat (siehe Stewart, Recent Advances in Organic Chemistry, London 1908) ein. Er selbst sieht seine Hypothese der „nascierenden Carbonylgruppe" nur als Ergänzung der gewöhnlichen Hypothese der sterischen Hinderung an. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 194—97. 31/1. Belfast. The Queen's Univ.) Posner.

Emilio Gabutti, *Über das Chloralmonochloracetat.* Wegscheider und Späth (Monatshefte f. Chemie **30**. 825; C. **1910**. I. 1423) beschrieben ein *Chloralbismonochloracetat*, das identisch ist mit dem vom Vf. (Gazz. chim. ital. **30**. I. 253; C. **1900**. I. 960) erwähnten, aber versehentlich damals nicht näher beschriebenen *Chloralmonochloracetat*, $CCl_3CH(OCOCH_2Cl)_2$, Kp.$_{760}$ 224°. Denn die erneut nach der früher vom Vf. beschriebenen Methode und die nach dem Verf. von Wegscheider und Späth vom Vf. dargestellten Prodd. stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein. So lieferten sie mit w. NaOH Chloral und Natriummonochloracetat. (Gazz. chim. ital. **41**. I. 111—12. 6/2. Siena. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) Roth-Cöthen.

Grignard, *Über zwei neue Methoden zur Synthese der Nitrile.* Die erste Methode besteht in der Einw. von *Chlorcyan* auf die *gemischten Organomagnesiumverbb.*: $RMgX + ClCN = MgXCl + RCN$, die zweite in der Einw. von *Cyan* selbst auf diese Verbb.: $RMgX + CN \cdot CN = RCN + NCMgX$. In beiden Fällen muß die äth. Lsg. der Mg-Verb. in diejenige des Chlorcyans, bezw. Cyans unter Kühlung eingetropft werden. Ausbeute 55—80%; die erstere Methode ist im allgemeinen der letzteren vorzuziehen. Setzt man der Reaktionsflüssigkeit vor ihrer Zers. durch W. ein weiteres Mol. einer Organomagnesiumverb. zu, so gelangt man ohne Zweifel im Sinne der Methode von Blaise zum s. oder a. Keton. — Die übrigen Halogenderivate des Cyans reagieren übrigens nicht im gleichen Sinne. So setzt sich das *Jodcyan* mit C_6H_5MgBr einfach in C_6H_5J und $BrMgCN$ um, während beim *Bromcyan* beide Rkk. nebeneinander verlaufen, wobei indessen die letztere Umsetzung vorherrscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 388—90. [13/2.*].) Düsterbehn.

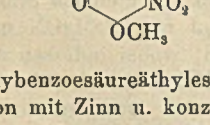
James Colquhoun Irvine, David Mc Nicoll und Alexander Hynd, *Neue Derivate des d-Glucosamins.* Beim Erhitzen von Glucosaminhydrochlorid, aus Chitin mittels konz. HCl (Journ. Chem. Soc. London **95**. 564; C. **1909**. I. 1945) dargestellt, mit 5 Mol. Acetylbromid entsteht *Bromtriacetylglucosaminhydrobromid*, $C_{12}H_{18}O_7NBr \cdot HBr$, farblose Nadeln aus Chlf. und wenig Ä., erweicht bei 144° und

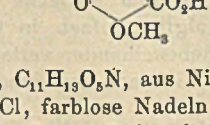
schm. bei 149—150° (Zers.), ll. in W., A., Aceton, Essigester, unl. in Ä., KW-stoffen; zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +135{,}9° \longrightarrow +148{,}4°$ ($c = 5{,}01$ in trocknem Aceton); wird durch W. oder Alkohole schnell verändert. — *Triacetylmethylglucosaminhydrobromid*, $C_{13}H_{18}O_7N(OCH_3)\cdot HBr$, aus Bromtriacetylglucosaminhydrobromid und absol. Methylalkohol mit 1% Pyridin, Prismen aus Methylalkohol + Ä., F. 230 bis 233° unter vollständiger Zers., ll. in W., A., wl. in Aceton, unl. in Essigester, Chlf., Ä., Bzl., $[\alpha]_D = +20{,}56°$ ($c = 1{,}240$ in W.), liefert bei der Hydrolyse mit konz. HCl Glucosaminhydrochlorid, bei der partiellen Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ Methylglucosamin neben einer kleinen Menge einer Ba-Verb.: $Ba_2C_6H_9O_5N$, die ein Derivat des Glucosamins sein dürfte u. ihre B. vielleicht einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials verdankt. — *Methylglucosaminhydrochlorid*, $C_6H_{12}O_4N(OCH_3)\cdot HCl$, das auch aus dem Triacetylderivat bei Einw. von methylalkoh. HBr u. Umwandlung des Prod. in das salzsaure Salz entsteht, Nadeln, aus salzsaurer Lsg. durch Aceton abgeschieden, F. 185—187° (Zers.), ll. in W., Methylalkohol; scheint ein Gemisch von wechselnden Mengen α- u. β-Verb. zu sein, da F. und $[\alpha]_D^{20} = -19{,}5°$ ($c = 3{,}892$ in W.) nicht ganz konstant sind; liefert bei der Hydrolyse mit konz. HCl Glucosamin, die Einw. von 10%ig. HCl scheint sehr unvollständig zu bleiben. — Alle beschriebenen Verbb. reagieren mit HNO_2 unter N-Entw., es gelang aber nicht, ein Umwandlungsprod. zu isolieren; mit NaOH wird unter Braunfärbung NH_3 entwickelt; die Methylverbb. verhalten sich gegen FEHLINGsche Lsg. wie Glucoside.

Sollte das Aminomethylglucosid von E. FISCHER und ZACH (S. 476) mit dem hier beschriebenen Methylglucosamin identisch sein, so wäre jenen Forschern eine Synthese des Glucosamins gelungen. Diese Identität ist nun sehr wohl möglich, da die Unterchiede in den physikalischen Eigenschaften auf dem Mengenverhältnis von α- u. β-Verb. beruhen könnten, während das Verhalten des Methylglucosamins bei der Hydrolyse mit verd. HCl es sehr wahrscheinlich macht, daß man auf diesem Wege nicht leicht zu einem reinen Prod. kommt. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 250—61. Februar. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Arthur Henry Salway, *Die Stellung der Nitrogruppe in der Nitromyristicinsäure.* Die beim Nitrieren der Myristicinsäure, wobei man besser vom Äthylester ausgeht, um die B. des 5-Nitro-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzols zu vermeiden, entstehende Nitromyristicinsäure (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1155; C. **1909**. II. 810) hat die Konstitution I., da sie über die Aminosäure in Kotarnsäure (II.) verwandelt werden kann.

Experimentelles. *Nitromyristicinsäureäthylester* (2-Nitro-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzoesäureäthylester), aus 20 g Myristicinsäureäthylester, Kp.$_{20}$ 193° u. 200 ccm HNO_3 (D. 1,41) bei 0°, farblose Prismen aus A., F. 82°; wird am Licht gelb; liefert bei der Hydrolyse die bei der direkten Nitrierung der Myristicinsäure entstehende S. — *Aminomyristicinsäureäthylester* (2-Amino-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzoesäureäthylester), $C_{11}H_{13}O_5N$, aus Nitromyristicinsäureester bei der Reduktion mit Zinn u. konz. HCl, farblose Nadeln aus A., F. 93°; die äth. Lsg. fluoresciert blau; sehr schwache Base; liefert bei der Hydrolyse *Aminomyristicinsäure*, $C_9H_9O_5N$, farblose Nadeln aus A., F. 200° (Zers.). — *Cyanmyristicinsäureäthylester* (2-Cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzoesäureäthylester), $C_{10}H_7O_5N$, aus diazotiertem Aminomyristicinsäureester beim Erhitzen mit CuCN, gelbe Prismen aus A., F. 111°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in k. A.; liefert bei kurzem Erhitzen mit alkoh.





KOH *Cyanmyristicinsäure*, Nadeln aus A., F. 221°, beim Erhitzen bis zum Ende der NH_3-Entw. *Kotarnsäure* (II.), quadratische Prismen aus Bzl. + Methylalkohol, die bei 178° in das Anhydrid, F. 160°, übergehen; das Kotarnsäuremethylimid hat F. 199° nach einer bei ca. 186° beginnenden Veränderung; dieser F. wird von Freund gegenüber der Angabe von Freund u. Wulff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1739; C. **1902**. II. 66) bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 266—70. Februar. The Wellcome Chemical Research Lab.) Franz.

I. Bellucci und **R. Manzetti**, *Über die direkte Synthese der Glyceride.* Vff. erhitzten im Vakuum, das während der Rk. konstant gehalten wurde, stöchiometrische Mengen von Ölsäure und Glycerin bei Temp., die allmählich von 160 auf 260° stiegen. Dabei tritt innerhalb weniger Stunden unter sichtbarer Abspaltung von W. eine praktisch vollständige Esterifizierung ein (Ausbeute an *Triolein* 95 bis 98%). Unter Mitwirkung von Bachilli sind nach diesem Verf. auch andere Glyceride, einfache und gemischte, dargestellt worden. Nebenprodd. (Acrolein u. dgl.) wurden nicht beobachtet; zur Reinigung der erhaltenen Glyceride genügt es, sie mit W. zu waschen, von neuem zu trocknen, in äth. Lsg. bei gelinder Wärme mit geringen Mengen trocknem, gelöschtem Kalk zu behandeln, zu filtrieren und den Ä. zu verjagen. Diese Methode zur Darst. von Glyceriden eignet sich als Vorlesungsvers., wie sie andererseits auch in technischer Hinsicht Beachtung verdient. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 125—28. 22/1. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

W. Herz, *Löslichkeitsstudien. I. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Chlor- und Bromwasserstoffsäure. II. Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Trauben- und Weinsäure.* Chlor- und Bromwasserstoff haben den gleichen Einfluß auf den Löslichkeitsrückgang der *Bernsteinsäure*. Die Löslichkeitsbeeinflussung ist größer als die durch Natrium- u. Kaliumhaloidsalze bewirkte; nur LiCl ruft einen noch etwas stärkeren Rückgang der Bernsteinsäurelöslichkeit hervor (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 341; C. **1909**. I. 1204). — Die optisch-aktive *(d-)Weinsäure* und die racemische *Traubensäure* zeigen keinen Unterschied in ihrer Beeinflussung der Borsäurelöslichkeit. (Ztschr. f. anorg. Ch. **70**. 70—72. 11/2. 1911. [27/11. 1910.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) Höhn.

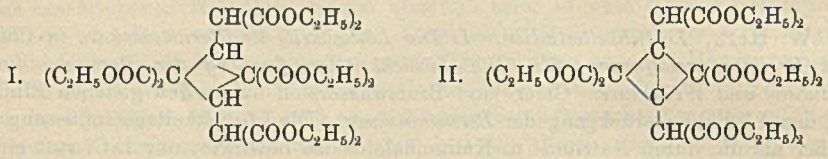
Spencer Umfreville Pickering, *Kupferweinsaure Salze und analoge Verbindungen.* Die bei der Einw. von Alkalien auf die Kupfersalze von mehrwertigen Oxysäuren entstehenden komplexen Verbb. müssen als CuO-Additionsprodd. angesehen werden; die Annahme, daß in ihnen H von HO-Gruppen durch Cu ersetzt wird, ist zwar mit dem Verhältnis K : Cu vereinbar, stimmt aber mit dem aus dem K- oder Cu-Gehalt abzuleitenden Mol.-Gew. nicht überein. In letzter Linie handelt es sich bei diesem Unterschied um eine Frage des Hydratationszustandes dieser Salze, der in einzelnen Fällen solche Mol.-Gew.-Beitst. wertlos machen könnte. Nur die Tatsache, daß bei allen untersuchten Salzen sich dasselbe relative Resultat ergab, scheint diesen Schluß auf die Molekulargröße zu rechtfertigen. Die in Carboxylen stehenden CuO-Gruppen sind wieder vom vierwertigen Cu (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1837; C. **1910**. II. 1453) abgeleitet worden; die anderen können ebensogut so erklärt werden, daß die ·Cu·OH-Gruppe H von HO-Gruppen ersetzt hat.

Eine Lsg. von Kupfertartrat wird nach Zusatz von 1,34 NaOH alkal. gegen Phenolphthalein; aus einer mit KOH versetzten Lsg. wird durch A. *β-kupferweinsaures Kalium Nr. 1* mit Cu : K = 3 : 2 gefällt; dem Mol.-Gew. 615 entspricht die Konstitution: $KO_2C \cdot C_2H_4O_2(CuO) \cdot C(OH)_2 \cdot Cu(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_4O_2(CuO) \cdot CO_2K$. Bei Einw. von 0,3—0,7 KOH per 1 Cu geht Nr. 1 in das *β-kupferweinsaure Kalium Nr. 2*

mit Cu : K = 7 : 4 über, dem die Formel $Cu\{O\cdot C(OH)[C_2H_4O_2(CuO)\cdot CO_2K]\cdot Cu(:O)\cdot O_2C\cdot C_2H_4O_2(CuO)\cdot CO_2K\}_2$ zukommt. Dieses violettblaue, amorphe Salz wird durch viel W. zers.; hierbei entsteht ein tiefviolettblaues Salz Nr. 3 mit Cu : K = 4 : 2 und der Formel $KO_2C\cdot C_2H_4O_2(CuO)\cdot C(:O_2:Cu)\cdot Cu(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_4O_2(CuO)\cdot CO_2K$; das Salz 2 zerfällt also in 1 und 3. Salz 3 geht schließlich bei fortgesetzter Behandlung mit W. in blaues, unl. basisches Salz, $C_4H_4O_6Cu$, $Cu(OH)_2$, u. ein violettes Salz über, das aus 3 durch Ersatz von 2K durch Cu entstanden sein kann. Durch Schütteln von kupferkohlensaurem Na mit einer wss. Lösung von 1 wurde ein *α-kupferweinsaures Salz* mit Cu : K : Na = 8 : 4 : 2 und der Formel $CO_3\{\cdot Cu\cdot O\cdot C(NaO)[C_2H_4O_2(CuO)\cdot CO_2K]\cdot Cu(:CO_3)\cdot O_2C\cdot C_2H_4O_2(CuO)CO_2K\}_2$ erhalten.

Lsgg. von Kupfersaccharat und -mucat werden durch ca. 1,5 KOH alkalisch; hierbei entstehen Salze, die in ihrer Zus. dem Tartrat Nr. 3 entsprechen. Aus chinasaurem Cu konnte kein definiertes Prod. erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 169—80. Februar. Harpenden.) FRANZ.

Erich Hartmann, *Spektralphotographische Untersuchung der Guthzeitschen Cyclobutanderivate.* GUTHZEIT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 393; C. **1910**. I. 162) hat durch Polymerisation des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters zwei von ihm als stereoisomer erkannte gesättigte Ester, $C_{30}H_{44}O_{16}$ (*Cyclobutantetracarbonsäuredimalonsäureester*) (I.) und später aus Natriumdicarboxylglutaconsäurediäthylester mit Jod (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 329; C. **1910**. II. 1965) einen *Ester* $C_{30}H_{42}O_{16}$ (*Bicyclobutantetracarbonsäuredimalonsäureester*) (II.?) erhalten, deren Konstitution noch nicht



sicher erkannt werden konnte. Vf. hat nun die *Absorptionsspektren* dieser Ester untersucht u. das Resultat in Kurven wiedergegeben. Das Ergebnis ist folgendes. Die beiden Cyclobutanester $C_{30}H_{44}O_{16}$ verhalten sich optisch identisch und sind als cis-trans-Isomere aufzufassen. Die durch den Einfluß von Alkali beobachtete Aufspaltung der Vierringe verläuft auch bei 0° und starker Verdünnung quantitativ u. momentan. Bei dem Ester $C_{30}H_{42}O_{16}$ (vom Vf. wohl irrtümlich als *Bicyclo-[0,1,1]-butanoctocarbonsäureester* bezeichnet? d. Ref.) macht sich optisch das Vorhandensein einer weitergehenden Verkettung der vier Ringkohlenstoffe bemerkbar. Die für diesen Ester angenommene Formel II. ist also aufrecht zu erhalten. Alkali wirkt nicht zerstörend auf den Ring, sondern bildet ein Estersalz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 190—94. 31/1. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. Borsche und **D. Rantschew**, *Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und seine Umwandlungen.* Das bei der weiteren Nitrierung des o-Chlornitrobenzols neben viel asymmetrischem (1,3,6-)Dinitrochlorbenzol entstehende vicinale (*1,3,2-)Dinitrochlorbenzol* ist entgegen den vorhandenen Literaturabgaben noch nicht in reinem Zustande bekannt. Die Vff. haben in der Einw. von Natriumacetessigester auf das bisher als einheitliches 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol betrachtete Gemisch der beiden Isomeren ein Verf. zu ihrer Trennung gefunden, indem die vicinale Verb. im Gegensatz zu der asymmetrischen nur sehr langsam mit Natriumacetessigester reagiert. Bei allen übrigen untersuchten Umwandlungen zeigt jedoch die vicinale Verb. fast die gleiche Reaktionsfähigkeit wie das Isomere.

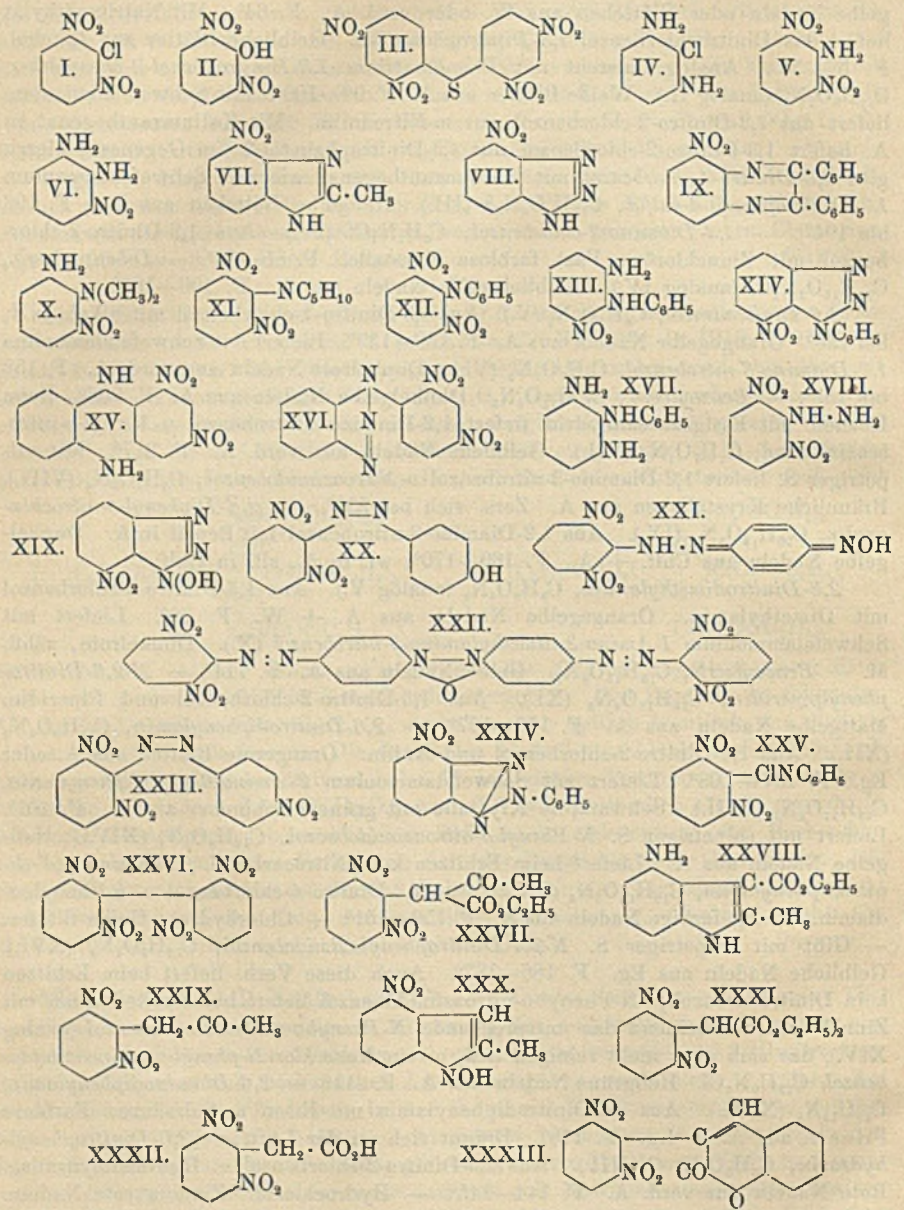
Experimentelles. Wenn man das technische 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit Natriumacetessigester in Ä. behandelt, so gibt der Ä. beim Ausschütteln mit 2%

Natronlauge an diese α-2,4-Dinitrophenylacetessigester ab u. hinterläßt schließlich beim Verdunsten reines unangegriffenes *1,3-Dinitro-2-chlorbenzol*, $C_6H_3O_4N_2Cl$ (I.). Gelbe Nadeln aus A. F. 92°. Reizt stark zum Niesen und brennt auf der Haut. Liefert beim Kochen mit Natronlauge *1,3-Dinitrophenol-2*, $C_6H_4O_5N_2$ (II.). Hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus W. oder verd. A. F. 64°. Mit Natriumäthylat liefert das Dinitrochlorbenzol *1,3-Dinitrophenetol-2*. Gelbliche Blätter aus Alkohol. F. 57—58°. Analog entsteht mit Phenolnatrium *1,3-Dinitrophenol-2-phenyläther*, $C_{12}H_8O_5N_2$ (analog II.). Weiße Blätter aus A. F. 99—100°. Mit Schwefelammonium liefert das 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol nur m-Nitroanilin. Mit Kaliumxanthogenat in A. liefert 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol nur 1,3-Dinitrophenetol-2 [im Gegensatz hierzu gibt *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol* mit Kaliumxanthogenat wie mit Schwefelammonium *1,3-Dinitrophenyl-4-sulfid*, $C_{12}H_8O_8N_4S$ (III.). Hellgelbe Bättchen aus Eg. F. 193 bis 194°]. — *1,3-Diamino-2-chlorbenzol*, $C_6H_7N_2Cl$ (IV.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit Zinnchlorür. Fast farblose Krystalle. F. 85—86°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$ (analog IV.). Gelblichweiße Nadeln aus A. F. 196—197°.

2,6-Dinitroanilin, $C_6H_5O_4N_3$ (V.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit alkoh. NH_3 bei 130°. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 138—139°. Liefert mit Schwefelammonium *1,2-Diamino-3-nitrobenzol*, $C_6H_7O_2N_2$ (VI.). Dunkelrote Nadeln aus verd. A. F. 158 bis 159°. — *Benzoylverb.*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$. Dunkelgelbe Nadeln aus A. F. 206°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert 1,2-Diamino-3-nitrobenzol *μ-Methyl-o-nitrobenzimidazol*, $C_8H_7O_2N_3$ (VII.). Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 217°. Mit salpetriger S. liefert 1,2-Diamino-3-nitrobenzol *o-Nitroazimidobenzol*, $C_6H_4O_2N_4$ (VIII.). Bräunliche Kryställchen aus A. Zers. sich bei 230°. — *α,β-Diphenyl-o-nitrochinoxalin*, $C_{20}H_{13}O_2N_3$ (IX.). Aus 1,2-Diamino-3-nitrobenzol mit Benzil in A. Dunkelgelbe Nadeln aus Chlf. + A. F. 169—170°; wl. in A., sll. in Chlf.

2,6-Dinitrodimethylanilin, $C_8H_9O_4N_3$ (analog V.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit Dimethylamin. Orangegelbe Nadeln aus A. + W. F. 78°. Liefert mit Schwefelammonium *1-Amino-2-dimethylamino-3-nitrobenzol* (X.). Dunkelrote, zähfl. M. — *Benzoylverb.*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 114°. — *N-2,6-Dinitrophenylpiperidin*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (XI.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Piperidin. Mattgelbe Nadeln aus A. F. 106—107°. — *2,6-Dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_9O_4N_3$ (XII.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Anilin. Orangerote Blätter aus A. oder Eg. F. 107—108°. Liefert mit Schwefelammonium *2-Amino-6-nitrodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$ (XIII.). Schwarzrote Krystalle mit grünem Schimmer aus A. F. 101°. Liefert mit salpetriger S. *N-Phenyl-o-nitroazimidobenzol*, $C_{12}H_8O_2N_4$ (XIV.). Hellgelbe Nadeln aus A. Liefert beim Erhitzen kein Nitrocarbazol. [*2-Amino-2',4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_{10}O_4N_4$ (XV.). Aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol u. o-Phenylendiamin. Orangefarbige Nadeln aus A. F. 150—151°. — Chlorhydrat. Gelbe Blätter. — Gibt mit salpetriger S. *N-2,4-Dinitrophenylazimidobenzol*, $C_{12}H_7O_4N_5$ (XVI.). Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 186—187°. Auch diese Verb. liefert beim Erhitzen kein Dinitrocarbazol.] N-Phenyl-o-nitroazimidobenzol liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür anscheinend das entsprechende *N-Phenyl-o-aminoazimidobenzol* (analog XIV.), das sich aber nicht reinigen ließ, u. ein *Monochlor-N-phenyl-o-aminoazimidobenzol*, $C_{12}H_9N_4Cl$. Hellgrüne Nadeln aus A. F. 211°. — *2,6-Diaminodiphenylamin*, $C_{12}H_{13}N_3$ (XVII.). Aus 2,6-Dinitrodiphenylamin mit Eisen u. Salzsäure. Farblose Prismen aus Ä. + Lg. F. 178°. Bräunt sich an der Luft. — *2,6-Dinitrophenylhydrazin*, $C_6H_6O_2N_4$ (XVIII.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol u. Hydrazinhydratlsg. Rote Nadeln aus verd. A. F. 144—145°. — Hydrochlorid. Zinnoberrote Nadeln. Liefert mit Alkali oder Ammoniak *o-Nitrobenzazimidol*, $C_6H_4O_3N_4 + H_2O$ (XIX.). Orangefarbige Spieße aus verd. A. Verpufft bei 229° unter Feuererscheinung. Aus 2,6-Dinitrophenylhydrazinchlorhydrat und Chinon entsteht *2,6-Dinitro-4'-oxyazobenzol*, $C_{12}H_8O_5N_4$ (XX.). Braungelbe Nadeln aus verd. A. F. 172°. Dunkelrot l.

in Natronlauge. Mit Chinonoxim liefert 2,6-Dinitrophenylhydrazin *Chinonoxim-2,6-dinitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_9O_5N_5$ (XXI.). Braunes Krystallpulver. Zers. sich bei 230°. Liefert mit verd. Natronlauge rasch *4,4'-Di-(2,6-dinitrobenzolazo-)azoxybenzol* (XXII.). Orangegelbe, mkr. Nädelchen. F. 255—256°; swl. in den gebräuchlichen



Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Eg. und HNO_3 liefert das Chinonoxim-2,6-dinitrophenylhydrazon *2,6,4'-Trinitroazobenzol*, $C_{12}H_7O_6N_5$ (XXIII.). Rotgelbe Nadeln aus Chlf. + A. F. 168°; swl. in A., ll. in Eg. und Chlf. Mit Phenylhydrazin u.

Natriumacetat liefert 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol *N-Phenyl-o-nitropseudoazimidobenzol*, $C_{12}H_8O_2N_4$ (XXIV.). Gelbe Nadeln aus A. F. 160°. Mit Pyridin liefert das Dinitrochlorbenzol *2,6-Dinitrophenylpyridiniumchlorid*, $C_{11}H_8O_4N_3Cl$ (XXV.). Fast farblose Nadeln aus A. F. 201°. Die äth. Lsg. gibt mit Soda einen dunkelroten Nd.

2,6,2',6'-Tetranitrodiphenyl, $C_{12}H_6O_8N_4$ (XXVI.), entsteht nur in geringer Menge bei der Einw. von Kupferpulver auf 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol in Nitrobenzol. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 217—218°. — *α-2,6-Dinitrophenylacetessigester*, $C_{12}H_{12}O_7N_2$ (XXVII.), entsteht aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Natriumacetessigester erst bei viertägigem Erhitzen. Gelbe Nadeln aus A. F. 90°. Gibt eine unbeständige, rote NH_3-Verb. und mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid eine *O-Benzoylverb.*, $C_{19}H_{16}O_8N_2$. Gelbliche Krystalle. F. 130—131°. Der Dinitrophenylacetessigester liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür *α-Methyl-4-aminoindol-β-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$ (XXVIII.). Farblose Blätter aus A. F. 148°. Färbt sich an der Luft dunkelgrün. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 und Zusatz von W. liefert der Dinitrophenylacetessigester *2,6-Dinitrophenylaceton*, $C_9H_8O_5N_2$ (XXIX.). Gelbliche Nadeln aus A. F. 106—107°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_4N_4$. Orangerote Nadeln aus A. F. 112°. Tiefblau l. in Alkali. Das 2,6-Dinitrophenylaceton liefert mit Schwefelammonium nicht das erwartete α-Methyl-4-nitroindol, sondern *α-Methyl-4-nitro-N-oxyindol*, $C_9H_8O_3N_2$ (XXX.). Orangerote Nadeln aus verd. A. F. 186—187°. Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat *α-Methyl-4-nitro-N-methoxyindol*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (analog XXX.). Grünlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 91—92°. — *2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester*, $C_{13}H_{14}O_8N_2$ (XXXI.). Aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Natriummalonester. Gelbliche Krystalle aus A. F. 54—55°. Liefert bei der Verseifung *2,6-Dinitrophenylessigsäure*, $C_8H_6O_6N_2$ (XXXII.). Gelbliche Blätter aus Eg. F. 201—202° unter Abspaltung von CO_2. — *Methylester*, $C_9H_8O_6N_2$ (analog XXXII.). Gelbliche Krystalle aus Methylalkohol. F. 57°. Liefert mit Salicylaldehyd und 2 Tropfen Piperidin bei 150° *α-2,6-Dinitrophenylcumarin*, $C_{15}H_8O_6N_2$ (XXXIII.). Gelblichweißes Krystallpulver aus Eg. F. 233 bis 234°. (Liebigs Ann. **379**. 152—82. 24/2. 1911. [13/12. 1910.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

H. Finger und **H. Günzler**, *Berichtigung*. Der von Finger u. Zeh (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 466; C. **1910**. II. 24) beschriebene *Cyananilid-o-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, ist, wie die Vff. jetzt gefunden haben, schon von P. Griess (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**. 416) dargestellt und als *Äthoxycyanaminobenzol* (Beilstein), bezw. als *Äthyläther des 2-Oxy-4-keto-1,4-dihydro-1,3-benzdiazins* (M. M. Richter) registriert. Welche Auffassung von der Konstitution des Körpers die richtige ist, läßt sich noch nicht entscheiden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 198—99. 31/1. [Januar.] Darmstadt.) Posner.

J. B. Senderens, *Von der Phenylpropionsäure sich ableitende Ketone*. (Forts. von F. 728.) Wie die Phenylessigsäure liefert auch die Phenylpropionsäure (*Hydrozimtsäure*), wenn sie zusammen mit einer Fettsäure in Ggw. von Thorerde auf 460° erhitzt wird, ein Gemisch des symm. aliphatischen, des symm. aromatischen und des asymm. Ketons. Wird die Fettsäure in einer Menge von 3 Mol. auf 1 Mol. Phenylpropionsäure angewandt, so unterbleibt die B. des symm. aromatischen Ketons fast vollständig. — Die nachstehend beschriebenen Ketone sind farblose, angenehm riechende Fll., deren Oxime mit Ausnahme des Benzylacetoxims ölig sind. Die Semicarbazone des Phenyläthylpropyl- und -isobutylketons sind gleichfalls nicht krystallisierbar. — *Benzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (*Phenyl-1-butanon-3*, *Phenyläthylmethylketon*), Kp.$_{750}$ 228,5° (korr.), D.$^0_4$ 0,9877; *Oxim*, F. 80°;

Semicarbazon, F. 136°. — *Phenylpropion*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, (*Phenyl-1-butanon-3*), Kp.$_{750}$ 244° (korr.), D.$^{0}_{4}$ 0,9793; Semicarbazon, F. 82°. — *Phenyläthylpropylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, (*Phenyl-1-hexanon-3*), Kp.$_{760}$ 263° (korr.), D.$^{0}_{4}$ 0,9719. — *Phenyläthylisopropylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, (*Phenyl-1-methyl-4-pentanon-3*), Kp.$_{760}$ 256° (korr.), D.$^{0}_{4}$ 0,9755; Semicarbazon, F. 86°. — *Phenyläthylisobutylketon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, (*Phenyl-1-methyl-5-hexanon-3*), Kp.$_{760}$ 268,5° (korr.), D.$^{0}_{4}$ 0,9619. — *Diphenylpropion*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, (*Diphenyl-1,5-pentanon-3*), entsteht bei der Darst. der obigen Ketone in mehr oder weniger großer Menge als Nebenprodukt, als einziges Prod. dagegen beim Überleiten von Phenylpropionsäure allein über Thorerde bei 140°, Kp.$_{760}$ 347,5° (korr.), D.$^{0}_{4}$ 1,0356; Semicarbazon, F. 105°. — Die Zimtsäure zerfällt unter den gleichen Versuchsbedingungen größtenteils in Metastyrol, Crotonsäure in pyrogene Zersetzungsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 384—86. [13/2.*.].)
DÜSTERBEHN.

J. **Houben**, *Berichtigung betreffs Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanthranilsäureester.* (Vgl. S. 311.) Der für das aus Dimethylanthranilsäureester gewonnene Azomethinderivat ermittelte Stickstoffwert (16,72), den Vf. und ETTINGER (vgl. Dissert. 1909) irrtümlicherweise für den des Monomethylderivates hielten, liegt ganz in der Nähe des für das Dimethylderivat berechneten (16,57). Die Annahme einer Methylabspaltung ist also nicht berechtigt; die Analyse spricht für den normalen Verlauf der Kondensation, doch mißt Vf. dem gefundenen Wert keine Beweiskraft bei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 547. 25/2. [7/2.].) BUSCH.

J. H. **Kastle**, *Eine Studie über o-Amino-p-sulfobenzoesäure mit besonderer Berücksichtigung ihrer Fluorescenz.* p-Aminobenzoesäuresulfinid, $H_2NC_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$, verliert die seiner wss. Lsg. besonders in der Bahn ultravioletter Strahlen eigentümliche purpurbläuliche Fluorescenz auf Zusatz von HCl. Die Frage, ob dieses Verschwinden der Fluorescenz einer Salzbildung oder anderen Ursachen zuzuschreiben ist, studierte der Vf. an der leichter salzbildenden, auch fluorescierenden *o-Amino-p-sulfobenzoesäure* (vgl. HART, Amer. Chem. Journ. **1**. 354). Diese läßt sich entgegen früheren Angaben in vollkommen farblosen Krystallen mit $^1/_2$ Mol. H_2O erhalten, die bis 250° nicht schmelzen. — Alle Salze der S. mit farbloser Basis, nicht nur das Ba-Salz, zeigen in starker Verdünnung purpurbläuliche Fluorescenz. Bei gewöhnlichem Licht ist die Fluorescenz der freien S. innerhalb weiter Grenzen umgekehrt proportional der Konz. ihrer wss. Lsg., dagegen fluoresciert eine Lsg. von 0,0001 Grammolekül schon weniger als eine solche von 0,001 Grammolekül. Beim Erhitzen nimmt die Intensität der Fluorescenz auch bei den Salzlsgg. ab. Die Fluorescenz der freien S. wird aufgehoben durch starke SS. u. Alkalien, etwa im Verhältnis des Dissoziationsgrades von S. und Alkali. Daß Wasserstoff- und Hydroxylionen die Ursache davon sind, ergibt sich daraus, daß Rohrzucker und Kochsalz keinen Einfluß auf die Intensität der Fluorescenz haben. Die Intensitätsminderung hängt vom Verdünnungsgrad der Aminosäure und der Konzentration der zugesetzten Stoffe ab. — Die Intensität der Fluorescenz der Na-, K-, NH_4-, Ca-, Ba- und Mg-Salze ist unabhängig von der Natur der Base, die der freien Aminosäure und der Mono- oder sauren Salze ist größer als die der Di- oder neutralen Salze; die von Lsgg. der sauren Salze meist größer als die der freien S. von gleichem Verdünnungsgrad.

Disilbersalz, $H_2NC_6H_3(CO_2Ag)(SO_3Ag)$; aus der freien S. mit Na_2CO_3 u. $AgNO_3$ erhält man bei gewöhnlicher Temp. ein amorphes, geronnen aussehendes Salz, welches sich beim gelinden Erwärmen in der Lauge löst u. dann in einer zweiten krystallinisch-körnigen, in W. weniger l. Form wieder abscheidet. Die amorphe

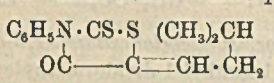
Form ist über 27,5° unbeständig. Je konzentrierter die Lsgg. sind, desto größer sind die Ausbeuten an krystallinischem Salz. Mit 2 Mol. Äthyljodid gibt es eine Verb., die wahrscheinlich das *Monohydrat der o-Äthylamino-p-sulfobenzoesäure*, $C_2H_5NH \cdot C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)$, vorstellt; farblose, rhombische, calcitähnliche Krystalle (aus W.); F. 243° unter Zers. Bisweilen wurde auch eine aus W. in schwefelgelben Krystallen sich ausscheidende Verb. vom F. 160° erhalten, die beim Kochen der wss. Lsg. in die rhombische Verb. vom F. 243° überging und vom Vf. als der normale Diäthylester oder ein Äthylaminomonoäthylester angesehen wird. Bei der B. der Äthylaminosäure muß man eine Wanderung der Äthylgruppe entweder von der Carboxyl- oder Sulfonylgruppe zur NH_2-Gruppe annehmen, oder bei der Darst. des Disilbersalzes eine Wanderung der Ag-Atome zur NH_2-Gruppe. Die verd. Lsgg. der Äthylaminoverbb. zeigen hellgelbe Farbe u. schön reinblaue Fluorescenz. — Ba-Salz, $C_2H_5NH \cdot C_6H_3 < {CO_2 \atop SO_3} > Ba \cdot 4H_2O$; weiße, perlartige Platten; zeigt ebenfalls Fluorescenz wie die freie S.

Die Verss. zur Darst. von Säuresalzen der o-Amino-p-sulfobenzoesäure verliefen erfolglos.

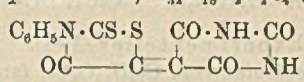
In allen bekannten Aminosulfobenzoesäuren, welche fluorescieren, steht das NH_2 in Nachbarstellung zu einem der beiden sauren Substituenten. Der Vf. diskutiert an diesem Beispiel die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Fluorescenz. (Amer. Chem. Journ. **45**. 58—78. Jan. 1911. [Okt. 1910.] Univ. Virginia.)

BLOCH.

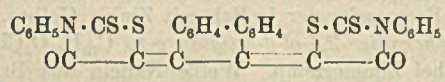
Egon Butscher, *Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern.* (XI. Mitteilung. X. vgl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie **31**. 785; C. **1910**. II. 1371; vgl. auch ANTULICH, Monatshefte f. Chemie **31**. 891; C. **1910**. II. 1599.) Es wurden Kondensationsprodd. von substituierten Rhodaninen mit aliphatischen Aldehyden u. anderen Carbonylverbb. beschrieben. — *β-Valeryliden-ν-phenylrhodanin*, $C_{14}H_{15}ONS$ (I.); aus Phenylalanin und Valeraldehyd mit Eg.; citronengelbe, filzige, ll. Nadeln (aus A.); F. 113°; swl. in PAe. — *ν-Phenylrhodanin-β-alloxan*, $C_{13}H_7O_4N_3S_2$ (II.); aus Phenylrhodanin in Eg. und *Alloxan* bei 60—70°; lichtgelbes, krystallinisches Pulver von mkr. Nadeln (aus Aceton + W.); zers. sich leicht; beginnt sich bei 270—280° unter Braunfärbung und Gasentw. zu zers. — *ν-Allylrhodanin*, $C_6H_7ONS_2$ (vgl. ANDREASCH, ZIPSER, Monatshefte f. Chemie **24**. 504; C. **1903**. II. 836); mehrfach gekrümmte und durchschlungene Gebilde von haarfeinen Nadeln (aus Ä.); F. 46—48°; $Kp._{11,5-12}$ 180—186°; gibt mit Alloxan in Eg. *ν-Allylrhodanin-β-alloxan*, $C_{10}H_7O_4N_3S_2$; goldgelbe, tropäolinähnliche, dünne Blättchen oder Schuppen (aus sd. A.); F. 166° unter Gasentw.; ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, in letzterem mit schwach blauer Fluorescenz; l. in A. mit blutroter, in Ä. mit chromgelber Farbe. — *ν-Methylrhodanin-β-alloxan*, $C_8H_5O_4N_3S_2$; rötlichgelbes, aus mkr. gelben Nadeln bestehendes, sll. Pulver; beginnt sich bei 220—225° zu zers.; sll. in Aceton. — *ν,p-Tolylrhodanin-β-alloxan*, $C_{14}H_9O_4N_3S_2$; lichtgelbes Pulver von mkr., sll. Nadeln (aus Aceton und W.); F. 270° unter Zers. — *Di-ν-phenylrhodanin-β-phenanthren*, $C_{32}H_{18}O_2N_2S_4$ (III.);



I.



II.



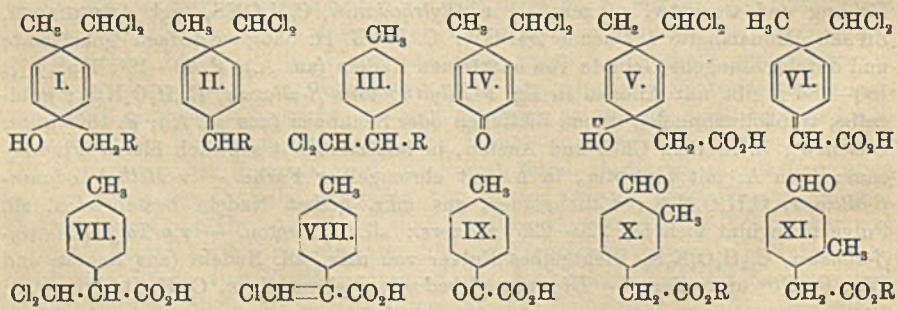
III.

aus Phenylrhodanin und *Phenanthrenchinon* in Eg.; mikrokrystallinisches, unl. Pulver von Eisenoxydfarbe (aus Benzoesäureäthylester); F. 291—292°; swl. in h. Chlf. u. Bzl. — *Di-ν-äthylrhodanin-β-phenanthren*, $C_{24}H_{18}O_2N_2S_4$; aus Äthylrhodanin

und Phenanthrenchinon in Eg.; rotbraun, krystallinisch; F. 216—218°; zll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in Ä.

p-Methoxybenzal-β,ν-phenylrhodanin spaltet sich beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ in Phenylsenföl u. *p-Methoxysulfhydrylzimtsäure* (flockiger, weißer Nd. von mkr. Nadeln; gibt mit $FeCl_3$ smaragdgrüne Färbung), welche durch Oxydation an der Luft in ihr *Disulfid*, $C_{20}H_{18}O_6S_2 = CH_3OC_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4OCH_3$, übergeht. Das Disulfid bildet (aus A.) kurze, schwach gelbe Nadeln vom F. 202 bis 203°. — *Methoxybenzylsulfhydrylzimtsäure*, $C_{17}H_{16}O_3S = CH_3OC_6H_4CH : C(SC_7H_7) \cdot CO_2H$; weißlichgelbes Pulver von mkr. Nadeln (aus A.); F. 131—134°; ll. in A., Ä. und Aceton. (Monatshefte f. Chemie **32**. 9—20. 24/1. 1911. [13/10.* 1910.] Chem. Lab. v. R. ANDREASCH in Graz.) BLOCH.

K. **Auwers**, *Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über eine Carbonsäure aus der Semibenzolgruppe.* Vf. hat früher gezeigt (LIEBIGS Ann. **352**. 288; C. **1907**. I. 1583), daß Alkohole vom Typus I. ganz allgemein in sogenannte *Semibenzolderivate* (II.) übergehen, die sich mit größter Leichtigkeit in aromatische Substanzen vom Schema III. umlagern. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die gleiche Wanderung des chlorhaltigen Radikals auch eintritt, wenn R nicht wie bei den bisherigen Beispielen ein Alkyl, sondern eine andere Gruppe, z. B. Carboxyl ist. Ausgehend von dem Keton IV. wurden die SS., bezw. Ester V., VI. und VII. erhalten. Die Resultate der optischen Unters. schließen sich den bisherigen an. Der Ester der Säure VI. zeigt sehr bedeutende Exaltation, während der Ester der Säure VII. bis auf eine mäßige Exaltation des Zerstreuungsvermögens optisch normal ist. Die aromatische Säure VII., die *β,β-Dichlor-α-(p-tolyl)-propionsäure* und ihr Ester sind gegen Alkali sehr empfindlich. Sie spalten HCl ab und liefern *β-Chlor-p-methylatropasäure* (VIII.). Die Konstitution dieser S. wurde noch dadurch bewiesen, daß ihr Ester bei der Oxydation *p-Tolylglyoxylsäureester* (IX.) lieferte. Analog der Umwandlung anderer früher beschriebener Semibenzole liefert der Ester der Säure VI. beim Eintragen in konz. H_2SO_4 einen Aldehyd von der Konstitution X. oder XI. Aus Ketonen, in denen die Dichlormethylgruppe in o-Stellung zur Ketogruppe steht, konnten bisher keine hydroaromatischen Oxycarbonsäureester erhalten werden.



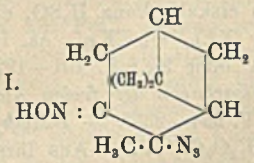
Experimenteller Teil. *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4-essigsäureäthylester-4*, $C_{12}H_{16}O_3Cl_2$ (analog V.). Aus 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4 u. α-Bromessigester in Bzl. mit Zink. Gelbes, dickfl. Öl. — *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4-essigsäure-4*, $C_{10}H_{12}O_3Cl_2$ (V.). Aus dem Ester und alkoh. KOH bei Zimmertemp. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 119°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, zwl. in Ä., wl. in Bzl. Zers. sich beim Aufbewahren. — *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-methencarbonsäureäthylester-4*, $C_{12}H_{14}O_3Cl_2$ (analog VI.). Aus dem Oxyester beim Schütteln mit 98%ig. Ameisensäure oder

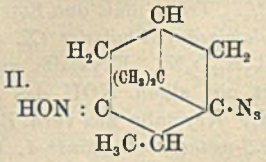
besser aus dem Ag-Salz der zugehörigen S. (s. unten) mit Äthyljodid. Helles Öl, das sich nicht destillieren läßt, weil es beim Erhitzen in den Ester der isomeren, aromat. S. umgelagert wird. $D.^{21,9}_4$ 1,2151*); $n_D^{21,9} = 1,56911$. $E\Sigma$ für α +1,70, für D. +1,92, für β—α 117%. Trägt man den Ester in eiskalte konz. H_2SO_4 ein, so entsteht ein *Aldehydotolylessigsäureäthylester* (X. oder XI.). Öl. $Kp._{13}$ ca. 160 bis 172°. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_3N_3$. Krystalle aus A. oder Eg.; F. 191—192°; zwl. in A., ll. in Eg. Liefert mit alkoh. KOH das *Semicarbazon der freien Aldehydotolylessigsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. Krystalle aus verd. Eg.; F. 234—235°. — *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-methencarbonsäure-4*, $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ (VI.). Aus ihrem Ester durch vorsichtige Verseifung oder aus der Oxysäure V. mit starker Ameisensäure. Weiße Krystallwarzen aus Lg.; F. 107—108°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. Bei der Einw. von Ameisensäure auf die Oxysäure entsteht als Nebenprod. das schon bekannte *1-Methyl-4-dichloräthylbenzol*, $C_9H_{10}Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. Öl. $Kp._{23}$ 129,8—130,5°, $D.^{22,5}_4$ 1,1688, $n_D^{22,5} = 1,53652$. $E\Sigma$ für α +0,29, für D. +0,30, für γ—α 16%. — *β,β-Dichlor-α-(p-tolyl)-propionsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$ (analog VII.). Aus dem Oxysäureester oder dem Methencarbonsäureester durch Erhitzen auf höhere Temp. $Kp._{15}$ 162—164°, $Kp._{20}$ 173—175°, $D.^{18,7}_4$ 1,2017. $n_D^{18,7}$ 1,52137. $E\Sigma$ für α +0,28, für D. +0,30, für γ—α +18%. — *β,β-Dichlor-α-(p-tolyl)-propionsäure*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ (VII.). Aus der Methencarbonsäure durch längeres Erwärmen. Weiße Nadeln aus Lg. Sintert bei 154°, F. 156°; ll. in A., wl. in Ä. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge sehr leicht *β-Chlor-α-(p-tolyl)-acrylsäure*, $C_{10}H_9O_2Cl$ (VIII.). Am bequemsten aus dem Oxyester beim Erwärmen mit alkoh. Lauge. Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 112°; sll. in Ä., ll. in A. und Bzl. — *Äthylester*, $C_{12}H_{13}O_2Cl$. Farbloses Öl. $Kp._{15}$ 155—156°, $D.^{19,7}_4$ 1,1363. $n_D^{19,7} = 1,53579$. $E\Sigma$ für α +0,65, für D. +0,69, für γ—α +34%. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat *p-Tolylglyoxylsäureäthylester* (IX.). Öl. $Kp._{18}$ 154—156°. — *Phenylhydrazon*. Unbeständige, weiße Krystalle aus Lg. + PAe. *Phenylhydrazon* der freien p-Tolylglyoxylsäure. Gelbe Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 145—146°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 588—601. 11/3. [21/2.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

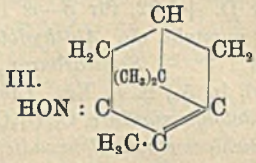
Martin Onslow Forster und **Frederik Marinus van Gelderen**, *Die Triazogruppe.* Teil XVI. *Reaktion zwischen Nitrosaten und Natriumazid.* (Teil XV.: S. 541.) Amylennitrosat, $(CH_3)_2C(O \cdot NO_2) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, in A. liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit einer konz. wss. Lsg. von Natriumazid *β-Triazo-β-methylbutan-γ-oxim* (Trimethyläthylennitrosoazid), $C_5H_{10}ON_4 = (CH_3)_2C(N_3) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, Tafeln aus Ä., F. 34—35°, l. in organischen Fll., wl. in h. W., mit Wasserdampf flüchtig; gegen Alkali beständig; H_2S reduziert zu Amylennitrolamin (WALLACH, LIEBIGS Ann. **262**. 332); beim Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht *β-Triazo-β-methylbutan-γ-on*, $C_5H_9ON_3 = (CH_3)_2C(N_3) \cdot CO \cdot CH_3$, Fl., $Kp._{14}$ 42°, $D.^{18}$ 1,0057; zers. sich unter 760 mm Druck bei 170—180°; ist gegen Alkoholat beständiger als Triazoketone mit H neben N_3 am gleichen C; *Semicarbazon*, $C_6H_{12}ON_6$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 127°, ll. in Chlf., h. Bzl., wl. in W., PAe.; *Thiosemicarbazon*, $C_6H_{12}SN_6$, aus Thiosemicarbazid und β-Triazo-β-methylbutan-γ-on bei 2-stündigem Kochen in 50%ig. A., sechsseitige Prismen aus Bzl., F. 106—107°, ll. in Chlf., wl. in h. PAe. — *Hexamethyldihydropyrazin*, aus β-Triazo-β-methylbutan-γ-on bei der Reduktion mit Zn-Staub u. Essigsäure; Hexahydrat, F. 86—87° (GABRIEL, S. 468); Pikrat, $C_{10}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 230° (nach vorherigem Rotwerden). (Journ. Chem. Soc. London **99**. 239—44. Februar. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

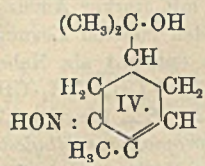
*) Alle Angaben über DD. sind auf den luftleeren Raum bezogen.

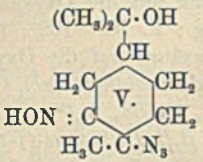
Martin Onslow Forster und **Sidney Herbert Newman**, *Die Triazogruppe.* Teil XVII. *Nitrosoazide des Pinens und Terpineols.* Pinennitrosochlorid setzt sich mit Natriumazid zu Pinennitrosoazid (I.) um, das durch h. W. in ein Isomeres











umgelagert wird, dem wahrscheinlich die Formel II. zukommt; diese Formel würde erklären, daß aus beiden Pinennitrosoaziden bei Einwirkung von Natriumäthylat Nitrosopinen (III.) entsteht, und daß II. bei fortgesetzter Einw. von h. W. Oxydihydrocarvoxim (IV.), das auch aus Terpineolnitrosoazid (V.) entsteht, liefert, da es doch sehr wahrscheinlich ist, daß der Vierring an der Stelle, wo die N_3-Gruppe steht, gesprengt wird.

Experimentelles. *Pinennitrosoazid*, $C_{10}H_{16}ON_4$ (I.), aus Pinennitrosochlorid bei vorsichtigem Erwärmen mit Natriumazid in 84%ig. A., farblose Prismen aus Bzl., F. 120°, ll. in Chlf., Aceton, Essigester, A., wl. in h. PAe., etwas mit Wasserdampf flüchtig; ist monomer. — *Acetylderivat*, $C_{12}H_{18}O_2N_4$, rechtwinkelige Prismen aus verd. Essigsäure, F. 64°, ll. in organischen Fll. — Das Pinennitrosoazid liefert beim Kochen mit verd. A. das mit Wasserdampf flüchtige *isomere Pinennitrosoazid*, $C_{10}H_{16}ON_4$ (II.), sechsseitige Prismen aus PAe., F. 126°; *Acetylderivat*, $C_{12}H_{18}O_2N_4$, Tafeln aus PAe., F. 71°, neben *Oxydihydrocarvonoxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$ (IV.), Nadeln aus verd. A., F. 133,5°, *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{21}O_3N$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 83—84°, das auch beim Kochen des Isomeren mit verd. A., sowie aus Terpineolnitrosoazid (s. unten) und Natriumäthylat entsteht. — *Nitrosopinen* (III.), aus Pinennitrosoazid oder seinem Isomeren beim Erhitzen mit Natriumäthylat in A., Krystalle aus PAe., F. 131°. — *Terpineolnitrosoazid*, $C_{10}H_{18}O_2N_4$ (V.), aus Terpineolnitrosochlorid und Natriumazid in 84%ig. A. bei 40°, sechsseitige Tafeln aus Bzl., F. 111°, ll. in organischen Fll. außer PAe., wl. in W. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 244—50. Febr. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

J. Bougault, *Einwirkung der nascierenden unterjodigen Säure auf die ungesättigten Säuren. α-Cyclogeraniumsäure.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1910**. I. 1357. 1522.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Nitrosat des Cyclogeraniolens* von WALLACH (LIEBIGS Ann. **324**. 102; C. **1902**. II. 1200) besitzt nicht den F. 102—104°, derselbe hängt vielmehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab und kann bis 115° steigen. Unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen hat Vf. einmal ein anderes Nitrosat vom F. 117° erhalten, welches ein Trimethylcyclohexenonoxim vom F. 59° lieferte. (Ann. Chim. et Phys. [8] **22**. 125—36. Januar.)

DÜSTERBEHN.

H. Rupe und **A. Steinbach**, *Über Curcumaöl. Synthese der γ,p-Tolyl-γ-methyl-n-buttersäure.* Um die Konstitution des Ketons aus dem Curcumaöl (vgl. S. 148) festzustellen, haben Vff. die für die Curcumasäure in Frage kommende γ-p-Tolyl-γ-methyl-n-buttersäure synthetisch dargestellt. Die als Ausgangsmaterial nötige *γ,p-Toluylpropionsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde nach KATZENELLENBOGEN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3828; C. **1902**. I. 51) dargestellt.

Äthylester, Nadeln aus verd. A., F. 42—43°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in W. — *γ-Methyl-γ,p-tolylisocrotonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. B. durch Einw. von $MgJCH_3$ auf den Ester der Toluylpropionsäure; daneben entsteht der Äthylester. Die S. bildet glänzende Blättchen aus Bzn., F. 86 bis 87°; wl. in A., Ä., Bzl. und W., zwl. in k. PAe. Mit 10%ig. H_2SO_4 4 Stdn. gekocht, liefert sie ein gelbes Öl, das bald erstarrt, das Lacton der *γ-Methyl-γ,p-tolyloxy-n-buttersäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(O) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$. Glänzende Prismen aus Bzn., F. 52°; wl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl.; besitzt eigentümlichen Geruch. Die S. selbst geht leicht in das Lacton über; sie verwandelt sich beim Stehen in ein dickes, gelbes Öl.

Das krystallisierte Lacton wurde durch Kochen mit HJ und P zu *γ-p-Tolyl-γ-methyl-n-buttersäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$, reduziert, $Kp._9$ 173 bis 174°; weiße Prismen, F. 32°; ll. in Solvenzien außer W. Ca-Salz, weiße Nadeln. Die S. ist nicht identisch mit Curcumasäure, da beide gemischt ein zerfließliches Gemenge geben, und die Toluidinderivate verschieden sind. *Toluidinderivat der Methyltolylbuttersäure* F. 77—79°, *der Curcumasäure* F. 126—127°. Bei der Oxydation von Tolylmethylbuttersäure mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. entstehen p-Tolylmethylketon, p-Tolylmethyloxybuttersäure und feine, weiße Nadeln, F. 150—151°, die nicht identisch sind mit den Oxydationsprodd. der Curcumasäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 584—88. 11/3. [24/2.].) ALEFELD.

Chéneveau und **Heim**, *Über die Dehnbarkeit des vulkanisierten Kautschuks.* Nach HEIM ist y, die gesamte Verlängerung eines Stückes vulkanisierten *Kautschuks* unter der Einw. einer Last x, gegeben durch die Gleichung:

$$y = cx + \alpha \sin^2 bx,$$

worin c, a, b Koeffizienten sind, die von der Natur des betreffenden Kautschuks abhängig sind; sie charakterisieren bezw. die anfängliche, mittlere und Endverlängerung. Der Koeffizient c ist gebunden an die Länge u. den Querschnitt nach der Gleichung $c = k \cdot \frac{l}{s}$; ebenso ist $a = \alpha \cdot \frac{l}{s}$, während b unabhängig von den Dimensionen des Versuchsstückes ist. Berücksichtigt man diese Beziehungen, so erhält man für y (in cm) unter der Einw. von x (in kg) für ein Stück von der Länge und dem Querschnitt 1 die Gleichung $y = kx + \alpha \sin^2 bx$.

Die Vff. haben diese Formel experimentell für eine große Anzahl von Kautschuksorten bestätigen können; die Ausdehnungskurve hat eine mehr oder weniger verlängerte S-Form. Je besser — empirisch bewertet — der Kautschuk ist, um so größer sind die Konstanten k und α. Die Konstante b scheint zwar auch proportional der Güte des Kautschuks zu wachsen, eignet sich aber nicht so zur Charakterisierung des Kautschuks wie k und α. Die Formel für y bleibt richtig bis zur Bruchbelastung X; der Grenzwert der Gesamtausdehnung Y wird für eine Probe von der Länge und dem Querschnitt 1 dargestellt durch die Gleichung:

$$Y = k \cdot X + \alpha \sin^2 bX.$$

Die Erfahrung lehrt, daß das Prod. bX wächst in dem Maße, in welchem die Güte des Kautschuks abnimmt. Man kann also durch erperimentelle Best. der Konstanten k, α und bX eine Kautschuksorte vollkommen charakterisieren. — Im Anschluß an die Diskussion der Form der Ausdehnungskurve des Kautschuks erörtern die Vff. die möglichen Beziehungen zwischen der Dehnbarkeit und der molekularen Konstitution des vulkanisierten Kautschuks; siehe Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 320—22. [6/2.*].) BUGGE.

Heinrich Biltz und **Karl Seydel**, *Eine neue Darstellung von Diphenylaminomethan (Benzhydrylamin).* Man erhält das Diphenylaminomethan in guter Ausbeute beim Verschmelzen von *5,5-Diphenylhydantoin* mit KOH (im Ölbad bei 230 bis 300°) nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO + 2H_2O = (C_6H_5)_2CH\cdot NH_2 + NH_3 + 2CO_2.$$

Diese Spaltung beweist zugleich die Stellung der beiden Phenyle am selben Kohlenstoffatom des Diphenylhydantoins (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1379; C. **1908**. I. 2101). — Das salzsaure Benzhydrylamin, $C_{13}H_{14}NCl$, ist ll. in A., Eg. und W., unl. in Bzl., Chlf., Lg. und Essigester; die Löslichkeit in W. wird durch HCl stark herabgesetzt; F. 280° am kurzen Thermometer. Bei der Darst. der freien Base muß CO_2 sorgfältig fern gehalten werden, da sie sich sonst sofort trübt; $Kp._{763}$ derselben 303,6° (korr., auf Wasserstoffthermometer bezogen). Pikrat, $C_{19}H_{16}O_7N_4$: tiefgelbe Nädelchen, aus h. W., F. 205—206° (Zers.); sll. in Eg., A., Essigester, swl. in Chlf., Bzl., kaum l. in Lg. — *Diphenylthiohydantoin* wird durch schmelzendes KOH zunächst (bei 260°) zu Diphenylhydantoin entschwefelt, das dann bei höherer Temp. (300°) zu Diphenylaminomethan gespalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 411—13. 25/2. [6/2.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

E. Rupp, *Über Phenolphthaleinderivate und deren Indicatoreigenschaften.* Von den vom Vf. in bezug auf ihre Indicatoreigenschaft untersuchten Phenolphthaleinderivaten sind die 4 folgenden bisher noch nicht bekannt gewesen. — *Tetrabromphenolphthalein*, $C_{20}H_{10}O_4Br_4$ (I.), durch 5-stünd. Erhitzen von je 50 g Tetrabromphthalsäureanhydrid, erhalten nach dem JUVALTAschen Patent, und Phenol mit 100 g konz. H_2SO_4 im Ölbade auf 140°, farblose Krystalle aus A., F. 280—285° unter Zers., ll. in A., Ä. und Eg., l. in verd. Alkalien mit violetter Farbe, die auf Zusatz von S. verschwindet. — *Octobromphenolphthalein*, $C_{20}H_6O_4Br_8$ (II.), aus Tetrabromphthalein und Brom in 60° h. Eg.-Lsg., farblose Nadeln, unl. in W., zwl. in k. A., l. in Alkalien mit blauer Farbe, die auf Zusatz von S. verschwindet. — *Tetrajodphenolphthalein*, $C_{20}H_{10}O_4J_4$ (III.), aus Tetrajodphthalsäureanhydrid und Phenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei 150°, Krystalle aus verd. A., zers. sich beim Erhitzen ohne scharfen F., unl. in W., l. in Alkalien mit violetter Farbe, die auf Zusatz von S. verschwindet. — *Tetrabromtetrajodphenolphthalein*, $C_{20}H_6O_4Br_4J_4$ (IV.), aus Tetrajodphthalein und Brom in Eg.-Lsg., Krystalle aus verd. A., unl. in W., l. in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von S. verschwindet.

I. $C_6Br_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_4OH)_2\\ O\\ CO\end{matrix}\!>$ II. $C_6Br_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_2Br_2OH)_2\\ O\\ CO\end{matrix}\!>$ III. $C_6J_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_4OH)_2\\ O\\ CO\end{matrix}\!>$

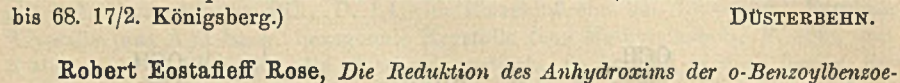
IV. $C_6J_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_2Br_2OH)_2\\ O\\ CO\end{matrix}\!>$

Zur indicatorischen Prüfung wurden ferner dargestellt: das den oben beschriebenen Körpern konstitutionsgleiche *Tetrachlor-* u. *Tetrachlortetrabromphenolphthalein* von BOOS, die ausschließlich in den Phenolkomponenten substituierten *Tetrabromphenolphthalein* von BAEYER, *Tetrajodphenolphthalein* (Nosophen) von CLASSEN u. LÖB, *Di-* u. *Tetranitrophenolphthalein* von HALL und *Dinitrodibromphenolphthalein* von ERRERA und BERTÉ. Die Titrationsverss. mit NH_3, Morphin und Chinin hatten folgendes Ergebnis: Exakte und den Sollwerten entsprechende Umschläge lieferten außer dem für Chinin brauchbaren Tetrachlortetrabromphenolphthalein nur das nitrierte und nitrobromierte Derivat. Dasselbe traf für die Direkttitration von Na_2CO_3 zu. Die Indicatoreigenschaft kommt hier nicht mehr dem eigentlichen Phthaleinkomplex, sondern der Phenolhydroxyl-

nitrogruppe zu. Daher leistet das einfache *p-Nitrophenol* als Indicator bei der Titration von Pflanzenbasen, wie Morphin und Chinin, gleich gute Dienste. Das Chinin fungiert hier als einsäurige Base.

Während die ausschließlich in den Phenolringen halogenierten Derivate, wie das Tetrabromphthalein von BAEYER, nicht allein mit NH_3, sondern auch mit sehr verd. Ätzalkalien einen diffusen, allmählich auftretenden Farbenumschlag zeigen, geben die im Phthalkern substituierten Derivate auch beim NH_3 einen exakten Farbenwechsel, jedoch fällt der Umschlag nicht mit dem Sättigungspunkt zusammen, sondern erfolgt bei einem für das jeweilige Substitutionsprod. konstanten Minimum vorhandener Hydroxylionen. Eine Erklärung hierfür kann wohl nur die rein chemische Chromophortheorie der Indicatoren liefern. (Arch. der Pharm. **249**. 56 bis 68. 17/2. Königsberg.) DÜSTERBEHN.

Robert Eostafieff Rose, *Die Reduktion des Anhydroxims der o-Benzoylbenzoesäure.* Wie andere o-Carboxyloxime ist das *Oxim der o-Benzoylbenzoesäure* nicht im freien Zustande (I.) beständig, sondern geht sofort in ein Anhydrid (II.) über. Ebenso wie das verwandte Phenolphthaleinoxim läßt sich das Anhydroxim zu einer Verb. reduzieren, der entweder Formel III. oder IV. zukommt. Obgleich



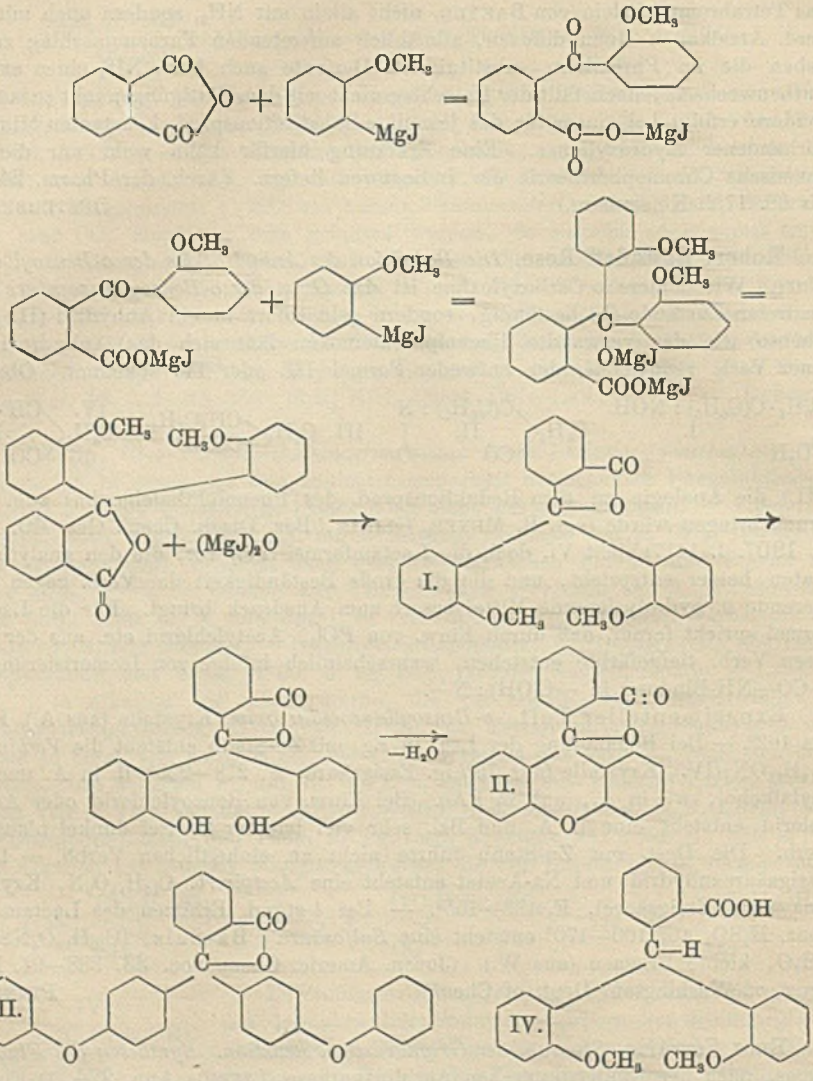
(III.) die Analogie zu dem Reduktionsprod. des Phenolphthaleinoxims zum Ausdruck bringen würde (vgl. R. MEYER, GLIKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1454; C. **1907**. I. 1417) zieht Vf. doch die Lactamformel (IV.) vor, die den analytischen Daten besser entspricht, und die die große Beständigkeit der Verb. gegen reduzierende u. hydrolysierende Mittel besser zum Ausdruck bringt. Für die Lactamformel spricht ferner, daß durch Einw. von PCl_5, Acetylchlorid etc. aus der farblosen Verb. tiefgefärbte entstehen, wahrscheinlich infolge von Isomerisierung der —CO—NH-Bindung in —C(OH) : N—.

Experimenteller Teil. *o-Benzoylbenzoesäureoxim*, Krystalle (aus A.), F. 161 bis 162°. — Bei Behandlung der Lsg. in Eg. mit Zn-Staub entsteht die *Verbindung* $C_{14}H_{11}ON$ (IV.), Krystalle (aus 75%ig. Essigsäure), F. 218—220°, ll. in A. und Methylalkohol, wl. in Ä., unl. in PAe. Bei Einw. von Benzoylchlorid oder Acetylchlorid entsteht eine in Ä. und Bzl. sehr viel leichter l., tief dunkel blaugrüne Verb. Die Dest. mit Zn-Staub führte nicht zu einheitlichen Verbb. — Durch Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entsteht eine *Acetylverb.* $C_{16}H_{13}O_3N$, Krystalle (aus verd. Essigsäure), F. 153—155°. — Bei 4-stünd. Erhitzen des Lactams mit konz. H_2SO_4 auf 160—170° entsteht eine *Sulfosäure.* Ba-Salz, $(C_{19}H_{10}O_4NS)_2Ba \cdot 2H_2O$, kleine Prismen (aus W.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 388—91. März. Univ. of Washington. Dept. of Chem.) PINNER.

Enos Ferrario, *Studium der Grignardschen Reaktion. Synthesen des Fluorans.* Verss., nach der BERNTHSENschen Acridinsynthese (LIEBIGS Ann. **224**. 1) Fluoran zu gewinnen, lieferten statt dessen den *Phenolphthaleindiphenyläther.* Dagegen führte die Mg-Verb. des o-Jodanisols bei Einw. auf Phthalsäureanhydrid zu einem Phthalophenon, das mit $AlCl_3$ oder mit konz. HCl bei 140° unter H_2O-Abspaltung Fluoran ergab, gemäß den unten folgenden Gleichungen.

Experimenteller Teil. *Diphenyläther des Phenolphthaleins*, $C_{32}H_{22}O_4$ (Formel III.). B. bei 6-stdg. Erhitzen von 14 g Phthalsäureanhydrid, 32 g Diphenyloxyd u. 15 g $ZnCl_2$ am Rückflußkühler im Ölbade auf 180—190°. Krystallpulver, F. 105 bis 106°, ll. in Pyridin, Chinolin u. Nitrobenzol, weniger l. in A., wl. in k. Essig-

säure, Bzl., fast unl. in Ä. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine Rotfärbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. Entsteht auch in schlechterer Ausbeute aus Phthalylchlorid und Diphenyloxyd. Liefert in alkoh. alkal. Lsg. nach dem Erhitzen, Neutralisieren und Ansäuern mit Essigsäure Phenolphthalein.

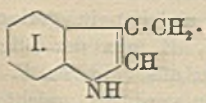


l_1,l_2-Dimethoxyphthalophenon, $C_{22}H_{18}O_4$ (Formel I.). Mitbearbeitet von **M. Neumann**. B. 94 g o-Jodanisol, 300 ccm wasserfreien Ä. und 10 g Mg läßt man bei Ggw. von etwas Jod aufeinander einwirken und gießt dann die Organomagnesiumverb., $(CH_3O)^1C_6H_4(MgJ)^2$, enthaltende Lsg. in eine solche von 30 g Phthalsäureanhydrid in 300 ccm trocknem Bzl. Farblose Nadeln (aus A.), bezw. Würfelchen (aus Methylalkohol), F. 145—146°, ll. in Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin, Essigsäure, weniger l. in Chlf. und CS_2, fast unl. in Lg., wl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit einer Blau-Violettfärbung, die nach einiger Zeit in Gelb übergeht.

Beim Erhitzen von 30 g des Phthalophenons in 600 g Eg. mit 60 g Zn am Rückflußkühler entsteht die *1,1,2-Dimethoxytriphenylmethan-o-carbonsäure*, $C_{22}H_{20}O_4$ (Formel IV.), farblose, nadelförmige Krystalle (aus Methylalkohol), F. 249—250° (bezw. bei langsamem Erhitzen bei 235° beginnend und bei 245° geschm.), ll. in Alkalicarbonaten, wl. in A., Essigsäure, leichter l. in Chlf. und Nitrobenzol. Entsteht auch aus dem Phthalophenon durch alkoh. NaOH und Zinkpulver. *Methylester* der S., farblose Krystalle (aus Methylalkohol), F. 149—150°, wl. in A., leichter l. in Essigsäure, CS_2, Aceton, sll. in Nitrobenzol, entsteht aus dem Na-Salz der S. in alkal. Lsg. durch Methylsulfat. Salze der S.: Na- und K-Salze, kleine Blättchen; Ba- und Ca-Salze amorph; Ag-Salz, sich leicht schwärzend. *Fluoran*, $C_{20}H_{12}O_3$ (Formel II). B. am besten beim 2-stdg. Erhitzen von 2 g Dimethoxyphthalophenon mit 3 Vol. rauchender HCl, D. 1,4, im Einschlußrohr bei 130—140°. Farblose Krystalle (aus A.), bezw. hexagonale Krystalle (aus Methylalkohol), F. 182°, mit 2 Mol. A. krystallisierend, die es schwer verliert. So enthielt es nach 5-stdg. Erhitzen auf 140° noch $^1/_2$ Mol. A. Liefert mit Zn + Essigsäure *Hydrofluoransäure*, F. 229—230°. (Gazz. chim. ital. **41**. I. 1—11. 6/2. 1911. [25/5. 1910.] Genf. Anorgan. u. organ. Chem. Lab.) Roth-Cöthen.

A. Heiduschka und **H. Riffart**, *Über Bixin*. (Vgl. Van Hasselt, Chemisch Weekblad **6**. 480; C. **1909**. II. 624.) Nach Van Hasselt kommt dem Bixin die Formel $C_{29}H_{34}O_5$ zu, während Etti, Zwick u. a. dem Bixin die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ zuerteilen. Die Analysen des von den Vff. aus getrockneter Orleansmasse durch Chlf. extrahierten, aus sd. Eg. umkrystallisierten und mit Aceton, A. und Ä. gewaschenen *Bixins*, violettrote Nadeln, F. 188°, ll. in h. Eg. u. h. Chlf., wl. in den k. organischen Lösungsmitteln (100 ccm Chlf. lösen bei 18° 0,5 g), ergaben Resultate, welche auf die letztere Formel schließen lassen. Wie Van Hasselt haben auch Vff. bei der Bromierung des Bixins in Eg.-Lsg. das *Brombixin*, $C_{28}H_{34}O_5Br_{10}$, erhalten. Wird die Bromierung aber in Ggw. von Chlf. vorgenommen, so entsteht das höher bromierte Prod. $C_{28}H_{34}O_5Br_{10} \cdot 4HBr$, weißes, amorphes Pulver, F. 143° bei raschem Erhitzen, ll. in Eg., Chlf., Aceton und Ä., wl. in A. Erhitzt man das letztere Bromderivat bis zum Aufhören der HBr-Entw. auf dem Wasserbade, so bleibt das bromärmere Produkt $C_{28}H_{34}O_5Br_{10}$ zurück, während bei höherer Temp. beide Bromderivate verkohlen. Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlsg. des Bixins erhielten die Vff. das *Chlorbixin*, $C_{28}H_{34}O_5Cl_{10} \cdot 4HCl$, weißes, in den meisten organischen Lösungsmitteln l. Pulver vom F. 91°. Unter den gleichen Bedingungen liefert das *Norbixin* das Chlorderivat, $C_{27}H_{32}O_5Cl_{10} \cdot 4HCl$, weißes Pulver, F. 102°, verhält sich den Lösungsmitteln gegenüber wie das Chlorbixin. Wird in die Suspension von Bixin, bezw. Norbixin in Chlf. trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis die Lsg. nur noch schwach gelb gefärbt ist, so erhält man in beiden Fällen amorphe, schwach gelb gefärbte Prodd. von der Zus. $C_{28}H_{34}O_5 \cdot 11HCl$, F. 74°, l. in A., Ä., Chlf., Eg., bezw. $C_{27}H_{32}O_5 \cdot 11HCl$, F. 108°, ebenfalls l. in A., Ä., Chlf. und Eg. (Arch. der Pharm. **249**. 43—48. 17/2. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Düsterbehn.

Arthur James Ewins, *Die Synthese des 3-β-Aminoäthylindols*. Das bei der Einw. von Fäulnisbakterien auf Tryptophan entstehende *3-β-Aminoäthylindol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (I.), kann in Anlehnung an Fischers Indolsynthese durch Kondensation von γ-Aminobutyrylacetal (Wohl, Schäfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4157; C. **1906**. I. 446) mit Phenylhydrazin durch 3-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 180° synthetisiert werden; es bildet farblose Nadeln aus A. + Bzl., F. 145—146°,

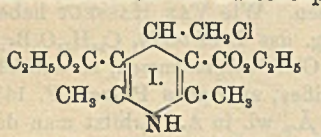


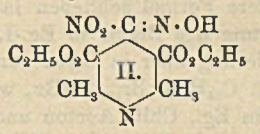
sll. in A., Aceton, fast unl. in W., Ä., Bzl., Chlf.; zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; gibt mit Glyoxylsäure u. konz. H_2SO_4 die blauviolette Färbung des Tryptophans noch bei einer Verdünnung von 1 : 300 000; die Br-Rk. des Tryptophans bleibt aus. — $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl$, farblose Prismen aus 95%ig. A. + Ä., F. 246°, l. in ca. 12 Tln. W. von 18°, sll. in h. W. — Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelrote Krystalle aus verd. Aceton, F. 242—243° (Zers.), fast unl. in W., swl. in A., Chlf., Essigester, ll. in Aceton. — Pikrolonat, chromgelbe Prismen aus W., F. 231° (Zers.). — Benzoylderivat, Prismen aus Ä. + PAe., F. 137—138°. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 270—73. Februar. Herne Hill. The Wellcome Physiolog. Research Lab.) FRANZ.

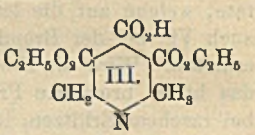
Erich Benary, *Synthese von Pyridinderivaten aus Dichloräther und β-Aminocrotonsäureester.* Bei der Einw. von *β-Aminocrotonsäureester* auf gleiche Mengen *1,2-Dichloräther* in Bzl., wobei man zuerst bis zum Einsetzen der Rk. gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann durch Kühlung eine zu heftige Umsetzung verhindert, entsteht nach der Gleichung:

$$CH_2Cl \cdot CHCl(OC_2H_5) + 2\,CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOC_2H_5 = C_{14}H_{20}O_4NCl + C_2H_5OH + NH_4Cl$$

der *Dihydro-4¹-chlorkollidindicarbonsäureäthylester* (I.). Da aus dem Dichloräther leicht Chloracetaldehyd gebildet wird, so erscheint die Rk. als ein Spezialfall der HANTZSCHschen, von BEYER und von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1662; **31**. 761; C. **91**. II. 171; **98**. I. 1121) erweiterten Synthese dihydrierter Pyridinderivate aus Acetessigester, Aldehyd und Ammoniak, bei der die B. des β-Aminocrotonsäureesters als Zwischenprod. angenommen werden kann.



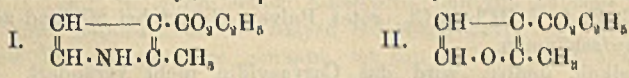




Der Dihydroester (I.) bildet Nadeln, aus verd. A., F. 133—134°; ll. in A., wl. in Ä., nicht merklich in W., sowie verd. HCl; wird beim Kochen mit Ätzalkalien unter Entw. von NH_3 zers. — Durch Einw. von verd. HNO_3 (D. 1,17) auf den Dihydroester, zuerst auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Rk., dann unter Kühlung erhält man den *4¹-Chlorkollidindicarbonsäureäthylester*; dem bei 10 mm Druck und 197—198° sd. Ester war eine kleine Menge einer chlorfreien Substanz beigemengt, die aus verd. A. in Nadeln krystallisierte vom F. 72—73°. — Als Nebenprod. bei der Oxydation der Chlordihydroverb. entsteht die, aus der salpetersauren Reaktionsfl. mit Soda ausfallende *α,α'-Lutidindicarbonsäureäthylester-γ-methylnitrolsäure*, $C_{14}H_{17}O_7N_3$; weiße Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 110° unter Ausstoßung von Stickoxyddämpfen; ll. in A. u. Ä., verd. HCl, wl. in k. W.; zeigt nur in konz. Lsg. die für eine Nitrolsäure charakteristische Rotfärbung mit Alkali deutlich. Beim Kochen mit sehr verd. HNO_3 gibt sie den *α,α'-Lutidintricarbonsäure-β,β'-diäthylester*, $C_{14}H_{17}O_6N$ (III.); Nadeln, aus verd. A., F. 181° unter Zers.; mäßig l. in A., wl. in Ä., k. W., ll. in verd. SS.; entsteht auch, wenn man in die alkoh. Lsg. von der Verb. I. gasförmige, salpetrige Säure einleitet in geringer Menge. — *4'-Jodkollidindicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_2NJ$, B. aus der öligen Chlorverb. mit $^1/_1$-n. NaJ-Acetonlsg.; harte, körnige Krystalle, aus verd. A., F. 77 bis 78°; ll. in organ. Solvenzien außer in PAe., ebenso ll. in verd. SS., nicht in W.; gibt bei der Dest. mit Ätzkali *Kollidin*. — *Dihydro-N-methyl-4'-chlorkollidindicarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_4NCl$, B. aus β-Methylaminocrotonsäureester und

Dichloräther auf dem Wasserbade; vierseitige Plättchen, aus verd. A., F. 88—89°; ll. in A., schwerer in Ä., nicht in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 489—93. 25/2. [14/2.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) Busch.

Erich Benary, *Synthese von Pyrrol- und Furanderivaten aus Dichloräther, Acetessigester und Ammoniak.* Die Rk. zwischen Acetessigester und Dichloräther bei Ggw. von Ammoniak (in 10%ig. wss. Lsg.) erfolgt nicht in ähnlicher Weise, wie die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene, sondern es entsteht dabei ein Gemisch von α-Methylpyrrol-β-carbonsäureäthylester I. und der entsprechenden Furanverb. (II.). Die Rk. wird in ähnlicher Weise zu deuten sein wie die zwischen Chloraceton, Acetessigester und NH_3 (vgl. Plancher u. Albini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. I. 39; C. **1904**. I. 955); bei der Synthese des Furanderivats aus Dichloräther wird sich der von Plancher u. Albini isolierte Chloräthylidenacetessigester indermediär bilden, dagegen wird der Methylpyrrolester aus einem 1,4-Ketoaldehyd, $CHO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, resp. dem Ammoniak-Additionsprodukt hervorgehen, der sich primär durch Kondensation von dem aus Dichloräther und wss. NH_3 entsprechenden Chloracetaldehyd und Acetessigester unter Verlust von HCl bildet. — *α-Methylpyrrol-β-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_2N$ (I.), bildet aus verd. A. farblose Blätter, F. 78—79°; $Kp._{20}$ 162°; ll. in A. u. Ä., wl. in k. W.; die Dämpfe färben einen mit verd. HCl befeuchteten Fichtenspan kirschrot; l. in konz. HNO_3 mit rotvioletter Farbe; wird bei 2-stünd. Kochen mit alkoh. Kali verseift. — Die den *α-Methylfuran-β-carbonsäureäthylester* (II.) enthaltenden öligen



Reaktionsprodd. gingen bei der zweiten Dest. bei 20 mm zwischen 85—87° über und gaben bei der Verseifung durch Kochen mit alkoh. Kali die *α-Methylfuran-β-carbonsäure*, $C_6H_6O_3$, die mit der von Plancher u. Albini (l. c.) erhaltenen als identisch zu betrachten ist; weiche, farblose Nadeln, aus h. W., F. 101—102°; sie gibt mit Isatin und H_2SO_4 eine grüne Färbung; ist erheblich beständiger als die entsprechende Pyrrolverb., läßt sich größtenteils unverändert destillieren u. spaltet beim Erhitzen mit Kalk CO_2 ab unter B von *Silvan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 493—96. 25/2. [14/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Darstellung des Isosparteins. Einwirkung des Methyljodids auf diese Base.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1174; C. **1908**. I. 472.) Leichter als nach dem l. c. erwähnten Verf. gelangt man zum Isospartein, wenn man das Dichlorhydrat des α-Methylsparteins im HCl-Strom auf 220—230° erhitzt; es tritt hierbei gleichzeitig eine Isomerisierung zum Chlorhydrat des Chlormethylats und eine Zers. desselben in CH_3Cl und Isospartein-dichlorhydrat ein. Ausbeute 90%. Das Isospartein bildet bei der Einw. von CH_3J in sd. methylalkoh. Lsg. kein Dijodmethylat, sondern ein Gemisch von zwei Monojodmethylaten. Das α-Jodmethylat vom $[\alpha]_D = -16° 8'$ ist identisch mit dem früher durch Isomerisierung des α-Methylsparteinjodhydrats erhaltenen Jodmethylat, während das andere, das α'-Jodmethylat, ein $[\alpha]_D$ von $-33° 3'$ besitzt. Bei beiden Jodmethylaten ist das Jodmethyl an das gleiche N-Atom gebunden. Zur Reindarst. des *α'-Jodmethylats* benutzt man am besten dessen Jodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2CH_3J \cdot HJ + 2H_2O$, welches bei 10° 18 Teile W. zur Lsg. bedarf, während das Jodhydrat des *α-Jodmethylats*, $C_{15}H_{26}N_2CH_3J \cdot HJ + H_2O$, sich bei dieser Temp. bereits in 0,4 Teilen W. löst. Die Reindarst. des α-Jodmethylats erfolgt durch Isomerisierung des α-Methylsparteins, wobei nur dieses Isomere allein gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 386—87. [13/2.*].) Düsterbehn.

R. Ciusa und **G. Scagliarini**, *Untersuchungen über das Strychnin und Brucin.* (Gazz. chim. ital. **41**. I. 38—45. — C. **1910**. II. 227.) ROTH-Cöthen.

F. Angelico, *Über das Pikrotoxin.* (Gazz. chim. ital. **41**. I. 46—53. — C. **1910**. II. 228.) ROTH-Cöthen.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide* (*Corycavidin, ein neues Alkaloid der Corycavinreihe*). 6. Mitteilung. Bei der Verarbeitung der sogenannten amorphen Corydalisalkaloide (Arch. der Pharm. **240**. 23; C. **1902**. I. 529) auf Rhodanide erhält man u. a. einen nicht krystallinischen, in A. ll. Anteil, aus welchem Vf. ein neues Alkaloid, das *Corycavidin*, isolieren konnte. Farblose, durchsichtige, etwas lichtempfindliche Krystalle aus Chlf. + A., die etwa 1 Mol. Krystallchloroform enthalten, an der Luft verwittern und bei 212—213° schm., wobei sie (bei etwa 209°) in eine isomere, opt.-inakt. Verb. (i-Corycavidin?), F. 193—195°, übergehen. Zus. $C_{22}H_{25}O_5N$, enthält 2 Methoxyl- und eine N-Methylgruppe. $[\alpha]_D^{20} = +203{,}1°$ (0,2523 g gel. in Chlf. ad 25 ccm). Das Corycavidin kann als Corycavamin aufgefaßt werden, in welchem die Dioxymethylengruppe durch 2 Methoxylgruppen ersetzt wäre. In konz. H_2SO_4 löst sich das Corycavidin mit gelber, etwas rotstichiger Farbe, die beim Erwärmen in ein grünliches Grau übergeht, mit FRÖHDES Reagens entsteht eine olivgrüne, später dunkelgrün werdende, mit MANDELINS Reagens eine schmutzig rotbraune Färbung. $C_{22}H_{25}O_5N \cdot HCl$, Krystalle, ll. in W. und A. Das Nitrat ist in W. zwl. und bildet wasserfreie, prächtig glänzende Krystalle. $C_{22}H_{25}O_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, rotes Pulver, sintert bei 80° und zers. sich bei 170° unter Aufschäumen.

Durch alkoh. Jodlsg. wird das Corycavidin nicht verändert. Beim HOFMANNschen Abbau durch erschöpfende Methylierung entsteht zuerst eine Methinbase, dann ein N-freier Körper, welcher leicht polymerisiert, und Trimethylamin. Der N ist daher tertiär und monocyclisch gebunden. Der N-freie Körper liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ eine krystallisierbare S. und eine krystallisierbare, neutrale Verb., vermutlich ein Glykol. *Jodmethylat*, $C_{22}H_{25}O_5N \cdot CH_3J + 3H_2O$, weiße, opt.-inakt. Krystalle aus 50%ig. A., die keinen scharfen F. besitzen. *Corycavidinmethin*, farblose Krystalle aus Ä., F. 141,5—142,5°, zwl. in absol. Ä. (Arch. der Pharm. **249**. 30—39. 17/2. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Notiz über die Alkaloide perennierender Papaveraceen* (*Papaver orientale, P. lateritium*). Die im kleinsten Maße mit den genannten beiden Papaveraceen ausgeführten Verss. ergaben vorläufig folgendes. Die Ausbeute an firnisartigem Rohalkaloid betrug bei Papaver orientale 0,5, bei Papaver lateritium 0,33%. Papaver orientale enthält als Hauptalkaloid eine Phenolbase; Protopin ist nicht oder doch nur in geringer Menge vorhanden. Das Rohalkaloid von Papaver lateritium ist gleichfalls in 5%ig. Natronlauge nahezu vollständig l., so daß auch hier auf Protopin kaum zu rechnen ist. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch mehrerer Phenolbasen vor. Das Hauptalkaloid von Papaver orientale fehlt im Papaver lateritium. (Arch. der Pharm. **249**. 39—42. 17/2. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

E. Buschmann, *Über die basischen Bestandteile von Helianthus annuus L.* Vf. isolierte aus dem alkoh. Extrakt der im Handel befindlichen, getrockneten Flores Helianthi beträchtliche Mengen von *Betain* und *Cholin*. (Arch. der Pharm. **249**. 1—6. 17/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

T. Klobb, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Huflattichblüten (Tussilago farfara L.).* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. **1910**. I. 364; II. 1934.) Nachzutragen ist folgendes. *l-Phytosterin*, $C_{28}H_{48}O$, flache, hexagonale Krystalle oder rhombische Blättchen aus Aceton, PAe., A. oder Holzgeist, krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallwasser, F. zuerst 127—129°, nach längerer Aufbewahrung erheblich niedriger, so daß man zur Identifizierung den Körper zuerst aus A. oder Aceton umkrystallisieren muß. Gibt die üblichen Farbenrkk. der l-Phytosterine. $[\alpha]_D = -38° 6'$ (in Chlf., c = 2,54). Ist ein Gemisch, vermutlich von 2 isomorphen Verbb. — Acetat, $C_{28}H_{47}O(C_2H_3O)$, große, borsäureähnliche Blättchen aus A., F. 117—119°, $[\alpha]_D = -37° 7'$ (in Chlf., c = 5), = —36° 7′ (in Chlf., c = 2,5). Das Acetat bildet bei der Behandlung mit Brom nach WINDAUS ein Di- und ein Tetrabromid, welche indessen nicht völlig voneinander getrennt werden konnten. — Das *Faradiol* färbt sich mit nitrithaltiger H_2SO_4 im Laufe von 30 Minuten olivgrün. (Ann. Chim. et Phys. [8] **22**. 5—26. Januar.) DÜSTERBEHN.

Georges Masson, *Über die chemische Zusammensetzung des Rhizoms von Asclepias vincetoxicum.* PAe. entzieht der getrockneten Wurzel ein in absol. A. unl. festes und ein in diesem Lösungsmittel l. fl. Fett. Das wss. Extrakt enthält außer Salzen eine gummiartige, rechtsdrehende Substanz. — Durch sd. 60%ig. A. endlich wird der Wurzel Zucker und ein Saponoid entzogen. Dieses Saponoid ist in freiem Zustande in W. unl., in Form seiner Alkaliverb. dagegen l.; man scheidet aus letzterer das freie Saponoid durch Dialyse mit angesäuertem W. ab. Das reine Saponoid, vom Vf. *Asclepiasäure* genannt, ist ein gelbes, amorphes, opt.-inakt. Pulver, F. 90—91° (MAQUENNEscher Block), bläht sich bei 170° auf, zers. sich bei 180°, besitzt Säurecharakter, ist ll. in Essigester, Eg., Ä., Chlf. und wss. Alkalilaugen, unl. in W. Bleiacetat und $Ba(OH)_2$ fällen die S. aus ihren Lsgg. aus. Die Alkalisalze sind l. in absol. A. und Chlf., unl. in Ä. und Essigester; die wss. Lsgg. sind nur in Ggw. eines Alkaliüberschusses beständig. Durch sd., 0,5%ig., alkoh. H_2SO_4 wird die Asclepiasäure in reduzierenden Zucker und eine amorphe, lebhaft rot gefärbte, in W. unl., in absol. A., Ä. und Alkalien l. Substanz gespalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **18**. 85—89. Februar.) DÜSTERBEHN.

M. Javillier und **B. Guérithault**, *Untersuchung der krystallinischen Ausscheidung eines Fluidextraktes von Chinarinde. Die Bestimmung der Chinaalkaloide und das Chininsilicowolframat.* Der krystallinische Bodensatz eines nach amerikanischer Vorschrift durch Perkolation mittels eines Gemisches aus Glycerin, A. und W. hergestellten Fluidextraktes von Chinarinde bestand fast ausschließlich aus *chinasaurem Ca.* Alkaloide enthielt der Nd. in diesem Falle nicht. Die von YVON angegebene Methode zur Best. der Chinaalkaloide mittels Silicowolframsäure gibt ausgezeichnete Resultate. Das Chininsilicowolframat besitzt die allgemeine Formel der Alkaloidsilicowolframate, nämlich $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O \cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 7H_2O$; blaßgelbes Pulver, welches bei 120° 6 Mol. W. verliert und unter den verschiedensten Fällungsbedingungen eine konstante Zus. zeigt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **18**. 93—96. Februar.) DÜSTERBEHN.

F. Strohmer, **H. Briem** und **O. Fallada**, *Einfluß der Belichtung auf die Zusammensetzung der Zuckerrübe.* Die in den Jahren 1905 u. 1909 durchgeführten vergleichenden Verss. der Vff. beziehen sich auf Zuckerrübenpflanzen, die aus gleichen Samen am selben Orte, zu gleicher Zeit unter gleichen Vegetationsbedingungen erwachsen waren, nur mit dem Unterschiede, daß zu den einen das Licht freien Zutritt hatte, während es bei einem anderen Teile durch Baumschatten

gehindert war. Die Unters. ergab folgende Resultate: Durch Lichtmangel wird das Wachstum der Blätter der Zuckerrübe auf Kosten der Wurzelentwicklung gefördert. Schattenrüben produzieren im Vergleich mit unbeschatteten Rüben geringere Mengen Wurzeltrockensubstanz (62—63 g pro Rübe). Der Produktionsausfall entfällt zum größten Teil (ca. 74%) auf herabgesetzte Zuckerbildung. Auch für den Wachstumsfaktor Licht gilt das Gesetz des Minimums. Der Gehalt an Stickstoffsubstanzen war in den Wurzeln beschatteter Rüben höher, als in jenen der unbeschatteten (6,29, 6,64 und 8,70 gegen 6,11, 6,28 und 4,77 bezw.), wobei in den Schattenrüben auf 1 Tl. Eiweiß eine größere Menge nichteiweißartiger N-Verbb. entfiel, als bei den Lichtrüben (das Verhältnis des nichteiweißartigen N zu Eiweiß-N betrug 0,36, 0,29, 1,24 gegen 0,31, 0,27, 0,15 bezw.). Besonders auffallend zeigte sich dies in den Blättern der im Schatten erwachsenen Pflanzen (Gesamt-N 25,61 gegen 18,58, Verhältnis von Nichteiweiß-N: Eiweiß-N 0,81 gegen 0,50). Diese Erscheinung hat in einer Hemmung des Chlorophyllapp. ihre Ursache, der N-Umsatz wird demnach durch das Licht beeinflußt. — Die Blätter der Schattenrüben enthielten wesentlich größere Mengen Oxalsäure, als die der Lichtrüben. Auch diese Erscheinung ist als eine Ursache der durch Lichtmangel hervorgerufenen Störung der Chloroplasten zu betrachten. Durch die Beschattung wird der Aschengehalt der Wurzeln und Blätter erhöht und besonders die Einwanderung von Chloriden befördert. Die folgenden Tabellen geben die Zus. der Wurzeln und Blätter (I.), sowie der Asche (II.) an:

Tabelle I. Zus. der sandfreien Trockensubstanz in %.

	Lichtrüben		Schattenrüben	
	Blätter	Wurzel	Blätter	Wurzel
Eiweiß	12,36	4,14	14,16	3,89
Nichteiweißartige N-Verbb.	6,22	0,63	11,45	4,81
Fett	1,74	0,27	1,12	0,27
Rohrzucker	12,26	75,02	4,23	69,16
Reduzierende Zucker*)	21,88	0,00	16,90	0,00
Pentosane	8,51	5,69	8,40	7,79
Andere N-freie Extraktstoffe	3,45	4,27	5,89	2,45
Rohfaser	14,95	7,45	17,66	7,53
Sandfreie Asche	18,63	2,53	20,19	4,10
	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxalsäure	2,74	0,53	4,99	1,16

*) Als Invertzucker berechnet.

Tabelle II. Zus. der sand- und kohlensäurefreien Asche in %.

SiO_2	3,12	—	2,88	—
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	14,92	10,88	1,22	5,92
CaO	8,68	16,06	7,83	9,67
MgO	4,65	10,36	4,28	6,24
K_2O	22,07	36,27	32,25	41,16
Na_2O	25,68	8,81	20,50	14,97
Cl	10,76	1,55	25,33	5,92
SO_3	8,01	6,22	5,20	5,30
P_2O_5	4,44	10,36	6,18	12,16
	102,33	100,51	105,67	101,34
Ab O dem Cl entsprechend	2,38	0,35	5,71	1,38
	99,95	100,16	99,96	99,96

(Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **40**. 11—28. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) PINNER.

Hans Handovsky und **Richard Wagner**, *Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Lecithinemulsionen und Lecithineiweißmischungen.* Lecithinemulsionen zeigen eine bedeutende Reibungserhöhung gegen W.; diese wird durch Zusatz von Elektrolyten, sowohl SS., Basen, als auch Salzen wieder herabgesetzt. Die durch HCl hervorgerufene Lecithinfällung kann durch Salze in Konzentrationen, die selbst nicht fällen, gehemmt werden. Indifferente Narkotica lassen die Reibung von Lecithinemulsionen nahezu unverändert. Das in einem sehr elektrolytarmen Serum eben noch in Lsg. gehaltene Globulin wird durch Lecithin gefällt; diese Fällung wird durch Neutralsalze gehemmt. Dagegen lassen weder Fällungs-, noch Viscositätsunterss. eine B. von Kolloidkomplexen aus Lecithin u. neutralem Serumalbumin erkennen, wenn das Lecithin in Form einer Emulsion in Rk. tritt. (Biochem. Ztschr. **31**. 32—45. 23/2. [3/1.] Wien. Physikal.-chem. Abt. d. biol. Versuchsanstalt.) RONA.

Otto von Fürth und **Carl Schwarz**, *Über die Verteilung des Extraktivstoffes im Säugetiermuskel.* In 100 g feuchter Extremitätenmuskulatur des Pferdes u. des Hundes fanden sich (nach Abrechnung der sekundären Spaltungsvorgängen entstammenden Albumosen) 0,327—0,382 g Extraktiv-N; davon entfielen auf Ammoniak 0,017—0,023 g (4,5—7%), Purinkörper 0,023—0,036 g (6,1—11,1%), Kreatin und Kreatinin 0,101—0,12 g (26,5—37,1%), Carnosinfraktion 0,105—0,117 g (30,3—36,3%), Basenrest (Carnitin, Methylguanidin etc.) 0,027—0,058 g (8,2—15,3%), Harnstoff, Polypeptide und Aminosäuren zusammen 0,020—0,065 g (6,3—16%). In 100 g feuchter Herzmuskulatur des Pferdes fand sich (nach Abrechnung der Albumosen) 0,294 g Extraktiv-N; davon entfielen auf Ammoniak 0,024—0,026 g (9,6—11,3%), Purinkörper 0,031—0,035 g (12,8—15%), Kreatin u. Kreatinin 0,073—0,079 g (31,6%), Carnosinfraktion 0,086—0,109 g (37,5—44,2%), Aminosäuren, Harnstoff und Polypeptide zusammen 0,004—0,010 (1,7—4,5%). Der Vergleich normaler und ermüdeter Extremitätenmuskulatur eines Hundes bot keinen Anhaltspunkt für die Annahme irgendeiner weitgehenden Verschiebung in der Verteilung des Extraktivstoffes bei der Muskelarbeit. Unter den stickstoffhaltigen Extraktivstoffen des Muskels nimmt neben dem Kreatin vor allem das Carnosin eine dominierende Stellung ein. (Biochem. Ztschr. **30**. 413—32. 3/1. 1911. [27/12. 1910.] Wien.) RONA.

Leonor Michaelis und **Heinrich Davidsohn**, *Trypsin und Pankreasnucleoproteid.* Die *isoelektrische Konstante des Trypsins* wird durch Überführung = etwas größer als $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Bei der praktisch damit übereinstimmenden Wasserstoffionenkonzentration von $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ liegt das Koagulationsoptimum eines aus Pankreasextrakten fällbaren „α-Nucleoproteids", das beinahe das gesamte Trypsin der Lsg. in sich schließt, aber auch aus solchen Pankreasextrakten gewonnen werden kann, die keine tryptische Wrkg. haben. In diesem Falle wirkt das Proteid nicht tryptisch. Das Trypsin stellt daher wahrscheinlich eine sehr leichte chemische Modifikation des Nucleoproteids dar. Unter dieser Voraussetzung ist die Ausfällung des Nucleoproteids im isoelektrischen Punkt gleichsam eine Reindarst. des Trypsins. — Das Flockungsoptimum des β-Nucleoproteids ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$) und des bei seiner Darst. abgespaltenen Eiweißkörpers (ca. $1{,}7 \cdot 10^{-5}$) ist von dem des α-Nucleoproteids deutlich verschieden. — Aus keinem anderen Organ läßt sich bei $[H^{\cdot}] = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ oder in weiter Umgebung davon irgend ein Fällungsoptimum nachweisen; es handelt sich somit um einen für das Pankreas durchaus charakteristischen Befund. (Biochem. Ztschr. **30**. 481—504. 31/1. 1911. [10/12. 1910.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses.) RONA.

C. Neuberg, *Über die Erkennung von enzymatischer Nucleinsäurespaltung durch Polarisation.* Vergorene Zuckerlsgg. besitzen wechselndes Drehungsvermögen, was auf die Ggw. der Nucleinsäure der Hefe, bezw. ihrer Spaltprodd. zurückzuführen ist. Lebende Hefe ist befähigt, zugesetzte Nucleinsäure abzubauen; es entstehen hierbei zum Teil optisch-aktive Substanzen. Die Angaben Pighinis über die Brauchbarkeit der *Hefenucleinsäure für den polarimetrischen Nachweis von Nucleasen* kann Vf. bestätigen. (Biochem. Ztschr. **30**. 505—6. 31/1. Berlin. Chem. Abt. des tierphysiol. Inst. d. K. landw. Hochschule.) Rona.

Otto von Fürth und **Carl Schwarz**, *Über die Hemmung der Suprareninglucosurie und der sekretorischen Nierenleistung durch peritoneale Reize.* Vff. konnten die Beobachtungen Zuelzers über die Hemmung der Suprareninglucosurie durch Injektion von Pankreasgewebe bestätigen. Es ergibt sich, daß diese Hemmung auch nach ausgiebiger immunisatorischer Vorbehandlung der Versuchstiere mit Trypsin-, bezw. Pankreaspräparaten prompt erfolgt. Eine analoge Hemmung der Suprareninglucosurie kann auch erzielt werden, wenn man, anstatt Pankreasgewebe intraperitoneal zu injizieren, einen peritonealen Reizzustand durch Injektion von Terpentinöl oder Aleuronat herbeiführt. Dieser peritoneale Reizzustand bewirkt, daß die Ausscheidung gel. Harnbestandteile (N, Chloride) abnimmt. Die oben erwähnte Hemmung findet so ausreichende Erklärung, ohne daß die Annahme eines Antagonismus spezifischer, den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussender Pankreas- und Nebennierenhormone herangezogen werden müßte. (Biochem. Ztschr. **31**. 113 bis 134. 23/2. [14/1.] Wien.) Rona.

Oskar Adler, *Die Lävulosurien.* Bei der klinischen *Unters. auf Lävulose* hat sich folgende Ausführung der *Seliwanowschen Rk.* gut bewährt. Zwei Teile *Harn* werden mit einem Teil 36%ig. HCl versetzt, ohne Zusatz von Resorcin zum Sieden erhitzt und die Lsg. durch 20 Sekunden im Kochen erhalten. Von der Fl. wird etwa die Hälfte in ein Reagensglas gegossen, zum anderen Teil wird eine kleine Messerspitze Resorcin zugesetzt u. nun beide Teile gleichzeitig für einen Moment aufgekocht. Die mit Resorcin versetzte Lsg. nimmt bei Ggw. von Lävulose eine charakteristische Rotfärbung an mit nachfolgender B. eines Nd. Dieser Nd. muß in A. ll. sein. — Vf. untersuchte ferner, in welcher Weise hochkonzentrierte Essigsäure auf Kohlenhydrate bei höherer Temp. einwirkt. Es ergab sich, daß Dextrose beim Erhitzen mit Eisessig nur ganz unbedeutende, minimale Mengen von Furfurol liefert, selbst wenn das Erhitzen über 5 Stdn. ausgedehnt wird. Sehr gering, aber stärker als bei der Dextrose war die B. von Furfurol unter Einw. der Essigsäure auf Lävulose, wie auch bei Arabinose; bei letzterer blieben die erhaltenen Mengen hinter denen bei Lävulose zurück. — Im Harn ist Lävulose in beträchtlichen Mengen fällbar; Bleiessig beeinflußt das Drehungsvermögen von Lävuloselsgg. selbst bei kurz dauernder Einw. bedeutend, und zwar im Sinne einer Abnahme der bestehenden Linksdrehung. Was die allgemeinen Rkk. der Lävulose anlangt, so ist die Lävulose gegenüber Dextrose im allgemeinen die reaktionsfähigere Zuckerart, und qualitat. gleiche Rkk. treten bei der Lävulose gewöhnlich schon bei viel milderer Einw. ein und in kürzerer Zeit. Von den Verff. zur Isolierung von Lävulose aus Gemischen kommen die Darst. der Lävulosekalkverb. und das Benzidinverf. in Betracht.

Zur Isolierung der Lävulose aus dem Harn wird dieser mit konz., neutralem Bleiacetat unter Vermeidung eines größeren Überschusses gefällt, das Filtrat mit H_2S gefällt, filtriert, das Filtrat im hohen Vakuum unter H-Zuleitung konzentriert; der entstandene Sirup mehrfach mit A. in der Wärme ausgezogen, die alkoh. Lsg. nach mehrstündigem Stehen filtriert, der A. im Vakuum verjagt, der Rückstand in

wenig W. aufgenommen, dann die Lävulosekalkverb. durch Zugabe von frisch bereitetem Kalkhydrat dargestellt. — Bei dem Benzidinverf. wird in dem alkoh. Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker der größte Teil der Glykose als Diglykosebenzidid ausgefällt, scharf abgesaugt, im Filtrat das überschüssige Benzidin quantitativ gefällt. Das Filtrat bildet eine linksdrehende Lsg. von Fructose, die nur eine geringe Beimengung von Dextrose enthält. — Über Kasuistik und Pathogenese der reinen chronischen Lävulose vgl. Original. — Die Ausscheidung von Lävulose beim Diabetes mellitus gehört zu den Seltenheiten. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **139**. 93—130. 13/3. Prag. 1. med. Klinik d. Deutsch. Univ.) RONA.

Bernhard Schöndorff und **Friedrich Grebe**, *Zur Frage der Entstehung von Glykogen aus Formaldehyd.* Vff. zeigen auf Grund ihrer Verss., daß entgegen der Behauptung von GRUBE, die B. von Glykogen aus Formaldehyd in der überlebenden Schildkrötenleber nicht bewiesen ist. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **138**. 525—37. 3/3. Bonn. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Bernhard Schöndorff und **Fritz Suckrow**, *Über den Einfluß des Phlorrhizins auf die Glykogenbildung in der Leber.* Phlorrhizin hat keinen Einfluß auf die Glykogenbildung in der Schildkrötenleber. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **138**. 538—46. 3/3. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Adele Bornstein, *Über den Einfluß der komprimierten Luft auf die Blutbildung.* Beim Hunde und beim Affen zeigte sich bei länger dauerndem Aufenthalte in komprimierter Luft (2 Atmosphären) eine Herabsetzung der Zahl der im Kubikmillimeter enthaltenen roten Blutkörperchen, sowie des prozentuellen Hämoglobingehaltes infolge Hydrämie. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **138**. 609—16. 3/3. Hamburg. Lab. des Elbtunnelbaues und der Physiol. Abt. des Pathol. Inst. des Krankenhauses St. Georg.) RONA.

Victor Herbert Veley, *Die Reaktionen zwischen chemischen Verbindungen und den Proteinen des lebenden Muskels.* In Fortsetzung der Verss. von VELEY und WALLER (Proc. Royal Soc. London Serie B. **82**. 205. 333. 568; C. **1910**. I. 1275; II. 1071. 1149) konnte festgestellt werden, daß die Einw. von SS., Basen u. Nichtelektrolyten auf einen Muskel auch insofern einer chemischen Rk. entspricht, als die durch Änderung der Reizstärke von Induktionsstößen gemessene Geschwindigkeit der Rk. im allgemeinen der Gleichung einer Rk. erster Ordnung folgt; nur in einigen Fällen zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der Zeit. Der Einfluß der Ermüdung äußert sich in einer geringen linearen Abnahme der Reizwrkg. Als Folge der Annahme, daß die aus den Proteinen des Muskels entstehenden Polypeptide mit ihren sauren und basischen Gruppen Träger dieser Rkk. sind, müßte sich ergeben, daß nicht zu konz. Lsgg. von Aminosäuren ohne Einfluß auf den Muskel sind, was durch den Versuch bestätigt wird. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 180—91. Februar. London. Univ. Physiol. Lab.) FRANZ.

Erich Siegel, *Über die Beeinflussung der Suprareninwirkung durch Sauerstoff und die Salze des Blutes.* Durch die EHRMANNsche Rk. läßt sich feststellen, daß *Suprarenin* allein oder im Blutserum durch Oxydation nicht zerstört wird. — Destilliertes W. bewirkt nach mehrstündiger Einw. eine Erweiterung, NaCl-Lsgg. von physiologischer Konzentration bewirken eine allmählich zunehmende Verengerung der Froschpupille; für Suprarenin bleiben die Pupillen dabei empfindlich. In den im Blutserum vorhandenen Mengen üben $CaCl_2$ und KCl wohl kaum einen

Einfluß auf die Pupillenweite aus und zeigen keine Hemmung der Suprareninwrkg. — Die der Zus. des Blutserums entsprechenden Salzgemische wirken wie physiologische Kochsalzlsg. — Physiologische NaCl-Lsg. und Salzgemische sind als Kontrollfl. gegenüber Blutserum bei der EHRMANNschen Rk. nicht zu verwenden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **138**. 617—37. 3/3. Berlin. Lab. des Mediz.-polikl. Inst. d. Univ.) RONA.

Ivar Bang und **E. Overton**, *Studien über die Wirkung des Kobragiftes.* Werden junge Kaulquappen in Lsgg. von Kobragift in reinem W. gesetzt, so wird das ganze Zentralnervensystem schon bei Konzentrationen von 1 : 1000000 innerhalb 24 Stdn. völlig gelähmt, bei sehr reichlichen Mengen Lsg. sogar nach längerer Zeit bei 1 : 1500000; selbst nach Verweilen in Lsgg. von 1 : 1400000 oder 1 : 500000 Kobragift während mehrerer Tage bleibt die Zirkulation besonders bei nicht zu hoher Temp. erhalten, und nach Übertragung in reines W. können die Kaulquappen sich allmählich erholen. In Lsgg. von 1 : 25000 tritt völlige Narkose nach ca. 10 bis 15 Minuten ein, bei 1 : 50000 in ca. 20—25 Minuten, in 1 : 100000 nach ca. 1 Stde., in 1 : 300000 nach ca. 3—4 Stdn. Bei Konzentrationen von mehr als 1 : 400000 ist die Vergiftung nach Verlauf von einigen Stunden nicht mehr reversibel. Kaulquappen, die bereits ein- oder mehreremal durch Kobragift gelähmt gewesen sind, aber nach Überführung in reines W. sich erholt haben, werden bei ungefähr der gleichen Konzentration des Giftes wie bei der ersten Vergiftung gelähmt. Das Gift dringt mindestens ebenso schnell, vielleicht noch schneller, durch die lebendigen, unbeschädigten Haut- und Kiemenepithelien als Chloralhydrat, dagegen etwas langsamer als die meisten anderen Narkotica. Das Eindringen muß sehr viel rascher sein als das von Glycerin und Harnstoff.

Die Ggw. von Ca-Salzen in den Kobragiftlsgg. setzt die Giftigkeit derselben stark herab, um so stärker, je konzentrierter die Ca-Lsgg. sind. Allzu konz. Lsgg. von Ca-Salzen wirken indessen selber schädlich auf Kaulquappen, so z. B. Lsgg. von $CaCl_2$ von mehr als 0,5%. Bei Ggw. dieser $CaCl_2$-Menge in einer Kobragiftlsg. muß das Kobragift, um die gleichen Wrkgg. auszuüben, ca. 100 mal konzentrierter sein als in einer Lsg. ohne $CaCl_2$. Sehr verd. Lsgg. von $Ca(OH)_2$, z. B. solche von 1 : 50000, wirken bedeutend stärker als äquivalente Lsgg. von $CaCl_2$. Magnesium- und Natriumsalze schwächen ebenfalls die Giftigkeit in Kobragiftlsgg. bis zu einem gewissen Grade, aber außerordentlich viel weniger als $CaCl_2$. Durch Ggw. von Antivenin in Kobragiftlsgg. kann die Toxizität der letzteren sehr stark herabgesetzt werden.

Das sogenannte „*Neurotoxin*“ wird von den roten Blutkörperchen aus isotonischen Rohrzuckerlsgg. außerordentlich stark gespeichert; es ist wahrscheinlich identisch mit dem Hämolysin des Kobragiftes. Die mit Neurotoxin beladenen roten Blutkörperchen können dieses wieder abgeben, wenn die Konzentration des Neurotoxins in der die Blutkörperchen umgebenden Lsg. abnimmt. Neurotoxin wird mehr oder weniger von Lecithin, Cholesterin und besonders Olivenöl gespeichert; auch dieser Vorgang ist reversibel. — Die Giftigkeit der *Bienengiftlsgg.* für Kaulquappen wird durch Zusatz von 0,2% $CaCl_2$ ziemlich stark (4—6 mal) herabgesetzt, aber doch viel weniger als die von Kobragift. (Biochem. Ztschr. **31**. 243—93. 8/3. [25/1.] Lund. Mediz.-chem. u. pharmazeut. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Agulhon, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Enzyme.* Vf. hat wss. Lsgg. von Sucrase, Amylase, Emulsin, Pepsin, Lab, Katalase, Laccase, Tyrosinase und Peroxydiastase einerseits in Quarzgefäßen, andererseits in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas der Einw. einer Hg-Lampe von 2—3 Amp. und 110 Volt in einer Entfernung von 15—20 cm ausgesetzt u. gefunden, daß die Enzyme mehr

oder weniger rasch von den ultravioletten Strahlen angegriffen werden, während der Teil des Spektrums mit Wellenlängen von mehr als 3022 Angström-Einheiten auf die Enzyme nahezu ohne Wrkg. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 398 bis 401. [13/2.*].) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gabriel Bertrand und **M. Javillier**, *Einfluß des Mangans auf die Entwicklung des Aspergillus niger.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **18**. 65—73. Februar. — C. **1911**. I. 833.) DÜSTERBEHN.

D. Ackermann und **H. Schütze**, *Über Art und Herkunft der flüchtigen Basen von Kulturen des Bacterium prodigiosum.* Während auf Kartoffelkulturen durch Dest. mit $MgCO_3$ im luftverdünnten Raume bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. die B. von *Trimethylamin* festgestellt wurde, war auf einem Pepton und Mineralnährsalze enthaltenden Agar diese B. nicht vorhanden. Als die Muttersubstanz des Trimethylamins kann das Lecithin und Cholin gelten; jedenfalls kann die Ausbeute an dieser Base sich ganz erheblich steigern, wenn man den Kartoffeln die genannten Verbb. zusetzt; erst wenn die letzteren den reinen Eiweißnährböden zugefügt werden, erhält man Trimethylamin. Aus dem Betain wurde die Base durch den Prodigiosus nicht abgespalten. Bacillus vulgatus bildet im Gegensatz zum Prodigiosus kein Trimethylamin auf Kartoffeln, auch nicht bei Ggw. von Lecithin und Cholin. Das bereits von SCHEURLEN (Arch. f. Hyg. **26**. 27) isolierte Methylamin konnten Vff. ebenfalls bei Prodigiosuskulturen nachweisen, doch tritt seine Menge weit hinter der des Trimethylamins zurück. Die Muttersubstanz des Methylamins ist noch unbekannt; aus Nährböden von reinem Eiweiß ist es gleichfalls nicht zu gewinnen. (Arch. f. Hyg. **73**. 145—52. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hermann Stadler, *Über die entwicklungshemmende Wirkung einiger organischer Stoffe in Lösung und in Dampfform.* Bei den vom Vf. untersuchten Verbb. hat sich folgender *Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und entwicklungshemmender Wrkg.* ergeben: Bei aliphatischen Alkoholen nimmt die hemmende Wrkg. mit steigendem Mol.-Gew. ab (vgl. auch WIRGIN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **40**. 307; **44**. 149; C. **1903**. I. 50; **1904**. II. 55); bei aliphatischen Aldehyden tritt bei den niederen Homologis umgekehrt ein rascher Abfall der Wrkg. ein. Der Ersatz von O durch Schwefel in aliphatischen Verbb. erhöht die entwicklungshemmende Wrkg. beträchtlich. Lsg. und Dampf einer flüchtigen, organischen Verb. mit gleichem Partialdruck des wirksamen Stoffes haben gleiche entwirkungshemmende Wrkg. Die Hemmungskonzentration des einen Zustandes läßt sich aus derjenigen des anderen bei Kenntnis gewisser Konstanten der Verb. auf Grund des HENRYschen Verteilungsgesetzes berechnen. Eine Ausnahme machen Stoffe, die mit dem Nährboden in chemische Rk. treten. Dämpfe solcher Stoffe wirken stärker entwicklungshemmend als Lsgg. mit anfänglich gleichem Partialdruck. Vf. stellt in einer Schlußtabelle die für die untersuchten Stoffe gefundenen Werte der molekularen Totalhemmungskonzentrationen zusammen. (Arch. f. Hyg. **73**. 195—217. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Erlandsen und **L. Schwarz**, *Experimentelle Untersuchungen über Luftozonisierung.* NH_3 und H_2S in der Luft werden durch mehrstündige Ozonisierung mit

Mengen von O_3, die theoretisch zur Oxydation genügen müßten, nicht nachweisbar oxydiert; dagegen kann der Geruch geringer Mengen NH_3 u. H_2S durch O_3 verdeckt werden. Von den in menschlichen Ausdünstungen vorkommenden bekannten Riechstoffen wurden außerdem untersucht: $(CH_3)_3N$, Butter- und Baldriansäure, Indol, Skatol, u. für diese eine Geruchsverdeckung durch mehr oder minder große O_3-Mengen erreicht. Die Versuchsergebnisse lassen auch für diese Riechstoffe nicht auf eine Zerstörung durch O_3 schließen. Tabakrauch wird durch Ozonluft nicht nachweisbar beeinflußt, dagegen kann Tabaksgeruch in schwacher Konzentration durch Ozonisierung verdeckt werden. Vff. haben keine Anhaltspunkte dafür gewonnen, daß O_3 in Konzentrationen, die in der Praxis verwendet werden können, eine tatsächliche Reinigung der Luft herbeiführen kann. Der intensive O_3-Geruch vermag dagegen viele Geruchsstoffe zu verdecken; bei mehreren der untersuchten Geruchsstoffe war die Wrkg. schon in verhältnismäßig geringen Konzentrationen sehr deutlich, und insofern kann man von einer subjektiv wahrnehmbaren Luftverbesserung durch Ozonisierung sprechen. Vom hygienischen Standpunkte erscheint eine Geruchsverdeckung unter gewissen Voraussetzungen wertvoll; diese ist jedoch als eine Sinnestäuschung des Geruchsorgans aufzufassen, wodurch eine Beurteilung der Luftbeschaffenheit verhindert wird. Die Luftozonisierung ist daher nur eine Aushilfsmaßnahme. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 67. 391—428. 31/12. 1910. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Donato Ottolenghi, *Experimentelle Untersuchungen über das Desinfektionsvermögen des Sublimats.* (Vgl. auch Desinfektion 1. 211; 2. 105; C. 1909. I. 99. 1597.) An Seidenfäden angetrocknete Sporen von Milzbrand werden von 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. nach 80 Min., an böhmischen Granaten angetrocknete Sporen nach 85 Min. von 0,42%ig. und nach 12 Min. von 1,69%ig. $HgCl_2$-Lsg. (bei 0°) abgetötet. Bei den Desinfektionen mit $HgCl_2$ muß man vor allem soviel als möglich konz. Lsgg. anwenden. Um die desinfizierende Wrkg. des Sublimats zu erhöhen, ist die Vornahme einer wenn auch mäßigen Erwärmung empfehlenswert. Es ist nützlich, die Menge des Desinfiziens gegenüber der zu desinfizierenden Substanz in großem Überschusse anzuwenden, dagegen ist es nicht vorteilhaft, den $HgCl_2$-Lsgg. Kochsalz oder andere Substanzen zuzufügen, welche die elektrolytische Dissoziation des $HgCl_2$ verringern.

Das Einbringen von unvollständig mit $HgCl_2$ desinfizierten Stoffen in Abwässern ist zu vermeiden, vor allem, wenn die Möglichkeit besteht, daß diese mehr oder weniger rasch mit dem Menschen wieder in Berührung kommen können. (Desinfektion 4. 65—100. Februar; 113—39. März 1911. [2/9. 1910.] Siena. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hüne, *Über Prüfungstechnik der Formaldehydraumdesinfektion.* Da sich chemische Reagenzien für die Kontrolle der Raumdesinfektion nicht eignen, muß man die bakteriologische Kontrolle anwenden. Die Widerstandsfähigkeit eines Testbakteriums für die Formaldehydraumdesinfektion ist in erster Linie an einer Formaldehydlsg. zu prüfen; weniger wichtig ist die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserdampf, Carbolsäure etc. Es genügt die Benutzung nur eines Testbakteriums, z. B. des HOFFMANNschen Sporenbacillus. Es wird dann die Kontrolle selbst beschrieben. Nach der Desinfektion werden die mit den Bacillen imprägnierten Testfäden in physiologische NaCl-Lsg. oder Ammoniak-NaCl-Verdünnung 1 : 150 gelegt und dann erst auf Bouillon übertragen. Statt des flüssigen Nährbodens zur Sterilitätsprüfung ist nicht zu alter Agar zu verwenden, auf dem jedoch täglich die Fäden nachgesehen werden müssen. (Desinfektion 4. 1—16. Jan. 1911. [3/11. 1910.] Hyg.-chem. Unters.-Stelle beim II. Armeekorps.) PROSKAUER.

Ludwig Bitter, *Untersuchungen über Fischfleisch.* Die von der Firma K. Schönau & Co., Fischverwertungsanstalt in Altona, in den Handel gebrachte, für Massenverpflegung bestimmten Fischwürste werden aus verschiedenen größeren Seefischen unter Zusatz von Fett (fein zerhacktem Speck) hergestellt. Aus dem Handel bezogene Proben enthielten im Durchschnitt 66,64% W., 21,9% Eiweiß, 9,33% Fett und 2,01% Asche. Das Präparat stellt ein verhältnismäßig wohlfeiles, grätenfreies und appetitliches Nahrungsmittel dar, das den Vorzug besitzt, ohne Umstände und Zutaten in Verb. mit gekochten Leguminosen eine ausgiebige warme Hauptmahlzeit abzugeben. Die Gefahr einer Vergiftung durch die 25 Minuten lang in sd. W. zu kochenden Würste liegt nicht vor. (Hygien. Rdsch. **21**. 181—89. 15/2. Kiel. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

Chr. Ulrich, *Beiträge zur Kenntnis des Fischfleisches.* Vf. hat die sich in der Literatur findenden Angaben über den Gehalt der Fische an eßbaren Anteilen und über die Veränderungen in den chemischen Gehaltszahlen des Fischfleisches, welche durch Kochen, Braten und Backen hervorgerufen werden, durch eine große Reihe von Unterss. frischer und zubereiteter Fische ergänzt. In bezug auf die Veränderungen, welche die Gehaltszahlen des frischen Fischfleisches durch die verschiedenen Zubereitungsarten erfahren, läßt sich sagen, daß letztere auf sämtliche chemische Bestandteile erniedrigend wirken. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **249**. 68—92. 17/2. u. 28/2. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) Düsterbehn.

A. Reinsch, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1910.* (Vgl. Sep. v. Vf., C. **1910**. I. 1187.) Paprika eignet sich zum *Färben der Wursthaut* nicht. Beim Behandeln von Würsten mit h. Zwiebelschalenabkochung wird die Wursthaut hell- bis dunkelbraun; dieser Farbstoff ist mit 70%ig. A. aus der Wursthaut ausziehbar und läßt sich auf Wolle fixieren; zum Unterschiede von Teerfarbstoffen (Kesselröte) wird der gefärbte Wollfaden beim Betupfen mit NaOH erheblich dunkler, während der Teerfarbstoff unverändert bleibt. Hinsichtlich Verwendung von Pflanzenfetten zu Margarine vgl. Vf., S. 748. Schwarzbrot (4 Proben) enthielt in der Krume 42,80—46,42% W. (im Mittel 45,24%) und Asche 1,26—1,78% (im Mittel 1,50%), Feinbrot (5 Proben) entsprechend 37,54—42,54% (40,49%) und 0,84—1,36% (1,08%). Paprika (10 Proben) enthielt 12,91—15,42% W., 5,12—7,31% Asche, 22,40—31,98% Alkoholextrakt, im Mittel entsprechend 13,99, 6,16, 27,47%. Der Fettgehalt der 31, aus 12 deutschen und 1 holländischen Fabrik stammenden Kakaoproben schwankte zwischen 11,84 und 26,6%, der Wassergehalt zwischen 3,8 und 8,74%. Salzausblühungen aus einem Mauerwerk bestanden aus 77% Na_2SO_4 u. 11% NaCl, Rest war W. Das Altonaer Leitungswasser enthielt im Jahre 1910 mg in 1 l (12 Analysen, jeden Monat eine): Abdampfrückstand 323,0—542,0, Glühverlust 48,0—151,0, Cl 84,9—173,7, H_2SO_4 35,0—67,9, HNO_3 vorhanden, N_2O_3 und NH_3 nicht nachweisbar, SiO_2 2,0—9,8, CaO 52,0—89,2, MgO 16,0—31,3, Verbrauch an mg $KMnO_4$ auf 1 l 20,1—31,4, Härtegrade berechnet 7,6—12,8, Keimgehalt in 1 ccm 3,9—31,5, im Mittel 9,5. (Sep. v. Vf. 37 SS. Februar.) Rühle.

Fr. Muth, *Bericht des Laboratoriums der Großherzoglichen Wein- und Obstbauschule in Oppenheim über seine Tätigkeit vom Jahre 1903 bis zum Jahre 1910.* Untersucht wurden zahlreiche *Traubenmoste* der Jahre 1904—1909; wegen der Ergebnisse im einzelnen muß auf die Tabellen des Originals verwiesen werden. Es schwankten in den 6 Jahren die Maxima der Oechslegrade zwischen 84 und 129, die Minima zwischen 48 und 65, der Säuregehalt (g in 1 l) im Maximum

zwischen 13,50 und 17,50, im Minimum zwischen 3,70 und 7,40. Da die Mostgewichte und der Säuregehalt der Moste einer Gemarkung je nach den einzelnen Lagen außerordentlich verschieden sein können, so wird die bisher betriebene amtliche Most- und Weinstatistik häufig nicht eine sichere Grundlage zur Beurteilung verdächtiger Weine liefern können. Die zahlreichen Unterss. über den Säurerückgang in rheinhessischen Weinen (vgl. Tabellen des Originals) aus den Jahren 1903—1909 zeigen, daß die S. bei rationeller Kellerbehandlung mit Sicherheit abgebaut wird. Der Gehalt der untersuchten Weine an S. (g in 1 l) schwankte im Durchschnitt zwischen 4,96 und 7,99, der der entsprechenden Moste zwischen 8,10 und 10,74. Die Züchtung der säurevergärenden Bakterien in Reinkultur gelang auf Hefedecoctgelatine mit 1% Apfelsäurezusatz; die untersuchten 1904er Weine hatten im Durchschnitt 2,872 g *Milchsäure* in 1 l, die 1906er Weine 3,130 g. Den höchsten Gehalt an Milchsäure hatten 3 Weine aus 1903, nämlich 5,88, 6,15 und 6,48 g in 1 l. Der Aschengehalt eines Weines kann, abgesehen von der Witterung, weitgehend durch die Bodenverhältnisse beeinflußt werden, weniger die Extraktbestandteile. Das Aufgeben der Grenzzahlen und die Ein- und Durchführung der Mengenkontrolle ist deshalb als Fortschritt zu bezeichnen. Weiter folgen Unterss. über Pflanzenkrankheiten und deren Bekämpfung. Bereits ein kleiner Gehalt der Lsgg. des käuflichen $CuSO_4$ (Bordeauxbrühen) an $FeSO_4$ ($CuSO_4$ mit 2% $FeSO_4$) vermag eine Verfärbung der Lsgg. in Grün bis Braun herbeizuführen, eine Verminderung der Wirksamkeit der Kupferbrühen tritt dadurch nicht ein. Wegen aller Einzelheiten und sonstiger Unterss. vgl. Original! (Aus dem Bericht der Großh. Wein- und Obstbauschule in Oppenheim a. Rh. für die Jahre 1903 bis 1910. Sep. v. Vf. 37 u. XXXXIII SS.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

S. Loewenthal, *Über Meßmethoden in der biologischen Radiumforschung.* Die Medizin hat wegen der Wrkgg. der Radiumstrahlen auf die Gewebe und wegen der Anwesenheit von Emanation und radioaktiven Salzen in den Heilquellen ein Interesse an der Radioaktivität. Die Auswahl der Strahlengattungen im ersteren Falle ist sorgfältiger geworden. Von medizinischem Interesse ist nicht der Emanationsgehalt der Quelle, sondern der des trinkfertigen W. oder des fertigen Bades u. der der Luft in den Trinkhallen u. über dem Bade. Von den vorgeschlagenen *Aktivitätseinheiten* hält Vf. die für die geeignetste, welche die von 1 mg $RaBr_2$ pro Sekunde entwickelte Emanationsmenge zugrunde legt. Von den Strahlen sind zwar die β-Strahlen die für die externe, therapeutische Anwendung wichtigsten; aber da sie keinen einheitlichen Charakter haben, so mißt man am besten die γ-Strahlung, indem man sich darauf verläßt, daß eine weitgehende Proportionalität zwischen der Menge der β- und γ-Strahlung eines Radiumpräparates besteht. (Physikal. Ztschr. 12. 143—47. 15/2. 1911. [20/9. 1910.] Vortrag auf dem II. Kongreß für Radiologie Brüssel 1910.) BYK.

F. Lehmann und **W. Zinn**, *Über einen neuen pathologischen Harnfarbstoff.* Der Harnfarbstoff fand sich im Urin einer Kranken, über deren Krankheit in der Arbeit eingehende Mitteilungen gemacht werden. Der Urin war von tief kirschroter Farbe, beim längeren Stehen ging die Farbe in einen mehr braunen Ton über, nur in dünner Schicht erhielt sich die rote Nuance, änderte sich aber auch durch hochgradige ammoniakal. Gärung gar nicht. Die Rk. war ziemlich stark sauer, Eiweiß, Zucker u. Gallenfarbstoffe fehlten im Harn. Kochen mit Kalilauge gab einen geringen, rötlich gefärbten Nd., ohne den Nd. ganz zu entfärben, HNO_3

änderte den Farbstoff nicht, in Chlf. und Ä. war er unl. Im Spektroskop zeigte sich ein breiter, charakteristischer Absorptionsstreifen bei λ 490—505, also auf der Grenze zwischen Blau und Grün, und ein zweiter schwacher im Grün. Der Farbstoff erwies sich mit keinem der bisher bekannten Blutfarbstoffe als identisch; Zusatz von Schwefelammonium läßt die Streifen unverändert, ebenso HCl u. H_2SO_4. Vff. halten den Farbstoff für ein Blutfarbstoffderivat. (Berl. klin. Wchschr. 47. 2244—46. 5/12. 1910. [12/1.* 1910.] Berlin. Medizin. Ges.) PROSKAUER.

Ulrich Friedemann, *Experimentelle Untersuchungen zur Theorie der Wassermannschen Reaktion.* Im inaktivierten Zustande geben Ziegen- und Kaninchenserum eine starke, WASSERMANNsche Rk.; Rinder-, Schweine-, Meerschweinchenserum sind ganz negativ, bei Hunde-, Hammel- und Gansserum ist bisweilen eine schwache Rk. zu beobachten. Pferdeserum hemmt auch ohne luetischen Leberextrakt etwas. Lecithinausflockung findet bei allen Seris mit Ausnahme des Pferdesums, wenn auch in ungleicher Stärke statt; die meisten Sera geben Ausflockung von glykocholsaurem Natrium. Zwischen der WASSERMANNschen Rk. u. den Fällungsrkk., sowie zwischen diesen unter sich besteht kein Parallelismus, die Rkk. sind voneinander unabhängig. *Die durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzenen Globuline vieler n. Menschensera* geben die WASSERMANNsche Rk., d. h. sie wirken nur in Kombination mit Extrakt komplementbindend, bei anderen Seris wirkt die Globulinfraktion an sich antikomplementär. Bei allen Seris wirkt die durch $^1/_3$ Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzene *Euglobulinfraktion* an sich antikomplementär. In der *Gesamtglobulinfraktion* kann die antikomplementäre Wrkg. durch die Normalamboceptoren, bezw. das Komplementmittelstück aufgehoben werden; es gelingt dann, derartige Globulinfraktionen durch Absorption mit sensibilisiertem Hammelblut hemmend zu machen. Die durch *Dialyse ausgefällten Globuline* wirken meist ebenfalls an sich hemmend; die antikomplementäre Wrkg. nimmt beim Stehen in NaCl-Lsg. zu, ist aber auch beim Menschenserum der frisch hergestellten Globulinlsgg. eigen. — Die aus inaktiviertem Serum hergestellten Globuline wirken nicht antikomplementär und geben keine WASSERMANNsche Rk.; die isolierten Globuline werden hingegen durch Erwärmen abgeschwächt.

Auch die *Globuline luetischer Sera* geben die WASSERMANNsche Rk., wirken aber nicht an sich antikomplementär. Es beruht dies wahrscheinlich auf der Globulinvermehrung der luetischen Sera, wodurch mehr reaktionshemmende Stoffe in die Globulinfraktion übergehen. Die Globuline aus inaktivem luetischen Serum geben ebenfalls die WASSERMANNsche Rk. Diese sowohl wie die antikomplementäre Wrkg. der n. Globuline wird durch die Albumine aufgehoben. Sicherer gelingt diese Aufhebung mittels der nach Ausfällung der Euglobuline zurückbleibenden *Pseudoglobuline.* Diese, wie die n. Albumine vermögen nicht die WASSERMANNsche Rk. aufzuheben. Bei n. Seris gelingt ebenfalls die Aufhebung nur, wenn Globuline u. Albumine konzentriert gemischt werden; verdünnt man jedoch beide vorher, so bleibt die Rk. positiv (Verdünnungsphänomen). Die n. Globuline verhalten sich dann wie luetische. Die antikomplementäre Wrkg. der Globulinfraktionen kommt wahrscheinlich durch die in ihnen enthaltenen Globulinseifenverbb. zustande. Das Verdünnungsphänomen wird auf hydrolytische Spaltungen zurückgeführt, wodurch die Beziehungen der Seifen zu den Albuminen und Globulinen verändert werden. Die Extraktwrkg. beruht auf deren Seifengehalt und stellt nur eine Verstärkung der antikomplementären „Globulinwrkg." dar. Die antikomplementäre Globulinwrkg. wie die WASSERMANNsche Rk. werden durch Erhöhung der Salzkonzentrationen neu aufgehoben. Das Gleiche gilt für den spontanen Komplementtod und das MORESCHIsche Phänomen. Alle diese Vorgänge werden in letzter Linie auf die antikomplementäre Globulinwrkg. zurückgeführt.

Die Sera, deren antikomplementäre Globulinwrkg. thermolabil ist (Menschen- u. Meerschweinchenserum), enthalten zugleich wenig antagonistische Stoffe, diejenigen dagegen, welche die WASSERMANNsche Rk. geben (Ziegen, Kaninchen), größere Mengen an diesen Stoffen; möglicherweise ist auch die Wrkg. der antagonistischen Substanzen auf die Globuline zurückzuführen. Das Gleiche gilt für die Spontanhemmung menschlicher Sera, für das Auftreten positiver WASSERMANNscher Rk. bei abgelagerten n. Seris u. für die positive Rk. nicht inaktivierter Menschensera. Auch das unter allen Kautelen gewonnene Kaninchenplasma liefert die WASSERMANNsche Rk. Die antikomplementäre Wrkg. der Globuline beruht nicht auf deren Gehalt an „Mittelstück" und die Antiglobulinwrkg. der Albumine nicht auf dem „Endstück". (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **67**. 279—348. 9/12. 1910. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

K. Feist, *Nachweis einer Schädigung von Fichten durch Röstgase.* Gase aus einer Anlage zum Rösten von Spateisenstein verursachten ein Rotfärben und Abfallen von Fichtennadeln, sowie ein Absterben von Bäumen. Das die Öfen verlassende Gasgemisch enthielt nach einer Berechnung 0,3% *Schwefligsäureanhydrid.* Die Unterss. ergaben, daß die Bodenproben aus dem gesunden und dem Schwefligsäurebezirk etwa die gleiche Menge (0,14 und 0,17%), die Fichtennadeln, wohl infolge des SO_2-Gehaltes der Röstgase, dagegen sehr verschiedene Menge (1,09, kranke 1,69%) Sulfate enthielten. Der Aschegehalt der kranken Nadeln war um 31,6% erhöht, die Alkalität der Asche verringert. Der erhöhte Aschengehalt bei Coniferen mag vielleicht schon ein wichtiges Kriterium für die Erkennung von Rauchschäden bilden, welche durch SO_2 veranlaßt sind. (Arch. der Pharm. **249**. 7—9. 17/2. 1911. [27/11. 1910.] Pharm.-chem. Abt. Univ.-Lab. Gießen.) BLOCH.

W. Krüger, H. Roemer und **G. Wimmer**, *Untersuchungen über die Wirkung des Phonolithmehles. I.* (Unter Mitwirkung von **L. Rosenthal** und **A. Kabitzsch.**) Die *Düngungsverss.* der Vff. über die Verwendbarkeit des *Phonolithmehles als Kalidünger* wurden so ausgeführt, daß die Wrkg. des Phonolithmehles mit derjenigen von Kalisalzen in der Weise verglichen wurden, daß entsprechend dem Gesamtkaligehalt des Phonolithmehles gleiche Mengen Kali bei den Vergleichsverss. in Anwendung kamen. Es wurden Gefäßverss. mit Sommerroggen, Hafer, Raygras, Kartoffeln und Zuckerrüben und Feldverss. mit Sommerweizen und Kartoffeln ausgeführt. Für die Feldverss. stand ein an aufnehmbaren Kaliumsalzen erschöpfter Boden zur Verfügung. Für einen solchen, wo, um hinreichenden Erfolg zu erzielen, die Kalidüngung eine hohe sein mußte, sollte das Phonolithmehl besonders geeignet erscheinen, die nachteiligen Wrkgg. größerer Kaliumsalzmengen zu umgehen. Es ergab sich überall eine gewisse Kaliwrkg. des Phonolithmehles, die bei Kartoffeln und Sommerroggen am niedrigsten, bei Hafer und Zuckerrüben am höchsten, aber bedeutend geringer als die von Kalisalzen war. Berücksichtigt man ferner die geforderten Preise, so scheint das Phonolithmehl sich nicht zu einem Ersatz der Kalisalze zu eignen. — Das für die Gefäßverss. benutzte Phonolithmehl enthielt 10,22% Gesamtkali und 3,05% in HCl l. und Spuren von in W. l. Kali, das für die Feldverss. benutzte 17,12% Gesamtkali, 3,01% in HCl l. und 0,06% in W. l. Kali. Die Feldverss. wurden später mit einem kaliärmeren Phonolithmehl (7,73%) mit ähnlichem Resultat wiederholt. (Mitteilungen der Herzoglich Anhaltischen Versuchsstation Nr. 48. 19 SS. Sep. v. Vff.) KEMPE.

Iwan Konowalow, *Über den Kalkbedarf der Pflanzen und über die verschiedenen Verhältnisse von CaO zu MgO in der Nährlösung.* Kulturen verschiedener Nutzpflanzen in W. u. in Quarzrand erhielten verschiedene Mengen CaO, von den übrigen Nährstoffen aber dieselben Mengen für die einzelnen Versuchsgefäße. Sämtliche Kulturen ergaben, daß die Entw. der Pflanzen von dem Ca-Gehalt der Nährlsg. abhängig ist: Mit der Steigerung des Ca-Gehaltes nahm auch die Ernte bis zu einer gewissen Grenze zu. Fast bei allen Pflanzen wurde die höchste Ernte sowohl an Trockensubstanz als auch der einzelnen Organe bei 0,20% CaO in der Nährlsg. erzielt. — Über die Bedeutung des Verhältnisses von CaO zu MgO für die Pflanze wurden Kulturverss. mit Gerste in einem Ackerboden ausgeführt, dem CaO und MgO in verschiedenem Verhältnis, die übrigen Nährstoffe in derselben Menge zugeführt wurde. Es ergab sich, daß der Ertrag an lufttrockener Substanz am größten war bei dem Verhältnis CaO : MgO = 1 : 1, wenn der Kalk als $Ca(NO_3)_2$ gegeben wurde. Der Ertrag war aber ebenso groß oder noch größer bei dem Verhältnis 6,7 : 1, wenn der Kalk als $CaSO_4 + 2H_2O$ oder als $CaCO_3$ gegeben war. Die Menge CaO, die von den Pflanzen bei allen Verhältnissen CaO : MgO assimiliert wurde, wenn der Kalk als $Ca(NO_3)_2$ gegeben wurde, war fast überall die gleiche, wie die Extraktion des Bodens mit 2%ig. Essigsäure zeigte. — Aus Sandkulturen mit Hirse ging hervor, daß von den untersuchten Ca-Verbb. das Tricalciumphosphat den besten Einfluß auf die Entw. der Pflanzen ausübte, und daß verschiedene als Marmor gegebene Kalkmengen, selbst bei einem Verhältnis CaO : MgO = 53,6 : 1 keinen schädigenden Einfluß auf die Entw. der Pflanzen ausübten. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 343—60. 13/2.) KEMPE.

Gustav Fingerling, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. **71**. 373; C. **1909**. II. 2032.) Bei den vorliegenden *Fütterungsverss.*, die an 3 Ziegen ausgeführt wurden, sollte der Einfluß untersucht werden, den die in der Melasse enthaltenen Reizstoffe auf die Milchsekretion ausüben. Die Verss. wurden so angestellt, daß in einer Periode die Wrkg. einer reizlosen Futtermischung bestimmt wurde u. dann ein Teil des Futters durch Melasse ersetzt wurde, so daß in allen Perioden dieselbe Menge verdaulicher Nährstoffe verwendet war. In einer weiteren Periode wurde ein reizstoffreiches Grundfutter (normales Wiesenheu) und Kraftfuttermittel (Malzkeime) verfüttert. Gegenüber der reizlosen Fütterung übte die Melasse eine sehr günstige Wrkg. auf die Milchbildung aus, die aber nicht größer war als bei den anderen reizstoffreichen Futtermitteln. In Übereinstimmung mit den früheren Verss. ergibt sich also, daß bei wohlschmeckenden Futtergemischen, ganz gleichgültig, durch welche Stoffe dies herbeigeführt wird, Unterschiede hinsichtlich Menge und Beschaffenheit der Milch nicht auftreten. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 163—82. 13/2. Hohenheim. Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

F. Tangl und **A. Zaitschek**, *Über den Einfluß verschiedener wässeriger Futtermittel auf die Menge und Zusammensetzung der Milch.* Die Meinung, daß wss. Futtermittel eine dünnere Milch erzeugen als trockene Futtermittel, findet in den Verss. der Vff. keine Bestätigung. Weder in der durchschnittlichen Zus. der mit trockenen und mit wss. Futtermitteln produzierten Milch, noch im Milchertrag war ein Unterschied, obgleich der durchschnittliche Wasserkonsum der Tiere in den wss. Perioden um 30% höher war als in den trockenen Perioden. — Zu den Fütterungsversuchen, die mit 10 Kühen angestellt wurden, verwendeten Vff. als wss. Futtermittel Schlempe, Kürbisfleisch, Futterrüben, Kartoffeln und Luzerne. Über die Wrkg. der einzelnen wss. Futtermittel ergab sich folgendes: 1. Maisschlempe. Der Säuregehalt der Milch wurde durch die Schlempe nicht vergrößert.

Auch ein Geschmacksfehler wurde nicht bemerkt. Der Fettgehalt der Milch wurde durch Schlempefütterung erhöht. 2. Kürbisfleisch. Die Menge der Milch und der Ertrag an Milchbestandteilen nahmen unter dem Einfluß des Kürbisfleisches beträchtlich ab. Der Trockensubstanzgehalt der Milch änderte sich nicht, dagegen ihre Zus., indem sich Asche-, Eiweiß- und Fettgehalt erhöhte, der Milchzuckergehalt sich verringerte. In der Kürbisperiode war die Milch schwach gelblich gefärbt. Nach Einstellung der Kürbisfütterung wurde sie wieder ganz weiß. 3. Futterrüben. Die Rübenfütterung steigerte den Milchertrag. Das während der Versuchsperiode in der Milch ausgeschiedene Eiweiß nahm bei der einen Kuh um 6, bei der anderen um 18% zu. Einen Rübengeschmack zeigte die Milch trotz reichlicher Verfütterung (41 kg Rüben auf 500 kg Lebendgewicht) nicht. 4. Kartoffeln verringerten zwar den Milchertrag etwas, beeinflußten aber die Zus. der Milch nicht. Auch der N-Gehalt der Milch nahm nicht ab, trotzdem die Kühe im Kartoffelfutter viel weniger verdauliches Rohprotein u. nur die Hälfte Reineiweiß erhielten wie in den entsprechenden trockenen Perioden. 5. Luzerne steigerte den Milchertrag bedeutend und änderte auch die Zus. der Milch insofern, daß der N-Gehalt stieg, u. der Fettgehalt etwas sank. Der tägliche Ertrag an Milcheiweiß und Milchfett stieg nicht unerheblich. — Hiernach hängt also der Milchertrag nicht nur von den Mengen der verzehrten verdaulichen Nährstoffe und vom verzehrten Stärkewert ab, sondern auch von der Qualität der Futtermittel. — Über die *Einwirkung des Vorschreitens der Lactation auf den Milchertrag* ergab sich in Übereinstimmung mit der Mehrzahl der Beobachter, daß im Verlaufe der Lactationsperiode die Milchmenge abnimmt, der Prozentgehalt an N-haltigen Substanzen und Fett dagegen zunimmt, während der Milchzucker- und Aschengehalt fast unverändert bleibt. — Von der Tagesmilch entfielen im Durchschnitt 55% auf die Morgenmilch und 45% auf die Abendmilch. Stets aber enthielt die Abendmilch mehr Fett (im Durchschnitt um 1,1% mehr) als die Morgenmilch. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 183—249. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.) KEMPE.

A. Zaitschek, *Über den Einfluß der Futtermittel auf die Zusammensetzung des Milchfettes.* Als Ergänzung der Verss. von TANGL u. ZAITSCHEK (vgl. vorst. Ref.) untersuchte Vf. auch die Zus. des mit dem verschiedenen Futter produzierten Milchfettes. Es gelangte das Milchfett von den Verss. zur Unters., in denen ganz trockenes, und ein Futterrüben, Kartoffeln und Luzerne enthaltendes Futter verfüttert wurde. In dem aus der Milch hergestellten Butterfett wurde die Verseifungs-, die REICHERT-MEISZLsche und die Jodzahl, dann die Refraktion und der F. bestimmt. Bei der Rübenfütterung war die Verseifungs- und REICHERT-MEISZLsche Zahl viel größer, die Jod- und Refraktometerzahl aber kleiner, als bei Verfütterung des ebensoviel Heu, aber bedeutend mehr Kraftfutter enthaltenden Trockenfutters. Der F. war bei Trockenfütterung höher, obwohl die hohe Jodzahl das Gegenteil erwarten ließ. Die beträchtliche Erhöhung der Jodzahl bei der Trockenfütterung hängt wohl damit zusammen, daß die Kühe während dieser Periode in dem Fett des verwendeten Maises, der Gerste, der Kleie u. des Rapskuchens eine bedeutend größere Menge Fett mit hoher Jodzahl verzehrten als bei der Rübenfütterung. Die Kartoffeln wirkten ebenso wie die Rüben, jedoch mit dem Unterschied, daß die Kartoffeln den F. erhöhen. Die Luzerne erzeugte ein Milchfett von gleicher, normaler Zus. wie das Trockenfutter. — Gegen Ende der Lactation fiel die Verseifungs- und REICHERT-MEISZLsche Zahl des Milchfettes, während die Jodzahl, Refraktion und F. stiegen. — Nach einem Futterwechsel erreichte die Verseifungs- u. Jodzahl eher ihren endgültigen Wert als die REICHERT-MEISZLsche Zahl. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 250—62. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.) KEMPE.

Franz Tangl und **Stephan Weiser**, *Untersuchungen über die Veränderungen des Nährwertes des Futters beim Einsäuern und über die dabei auftretenden Verluste an Nährstoffen* liegen bisher nur in kleiner Zahl vor und sind meist auch nicht unter Bedingungen ausgeführt, die den praktischen Verhältnissen der Landwirtschaft entsprechen. Vff. suchen diese Lücke unter besonderer Berücksichtigung des Schicksals der verdaulichen Nährstoffe auszufüllen. Hierzu wurde in *Fütterungsversuchen* an Schafen und Hammeln der Nährwert des Futters vor und nach dem Einsäuern festgestellt. — 1. Das Einsäuern von Luzerne geschah in einer ungemauerten Grube. Von 30 000 kg frischer Luzerne mit 41% H_2O, die Mitte Juli eingeführt waren, wurden Mitte März 20 010 kg mit 48% H_2O wieder herausgeholt. Mit Ausnahme der nicht eiweißartigen N-Verbb., die eine Zunahme von 33,3% zeigten, wiesen alle Nährstoffe eine recht bedeutende Abnahme auf. Den Stoffverbrauch beim Einsäuern deckten zu $^3/_4$ die verdaulichen und nur zu $^1/_4$ die unverdaulichen Nährstoffe; $^3/_4$ des Verlustes an organ. Substanz bestand aus Kohlenhydraten. Von verdaulichen Nährstoffen gingen verloren: Trockensubstanz 52,4%, Rohprotein 53,7%, Reinprotein 75,6%, Rohfett 59,9%, Rohfaser 56,5%, N-freie Extraktstoffe 51,1%, an nutzbarer chemischer Energie 53,4%. — 2. Das Einsäuern des Zuckerrübenkrautes geschah in einer Feime. Von 6556 kg Trockensubstanz des Ende Oktober eingeführten frischen Krautes wurden Ende Januar 5822 kg wieder herausgeholt. Der Verlust erstreckte sich auf alle organ. Bestandteile des Rübenkrautes und fast ausschließlich auf die verdauliche Substanz. Es gingen an verdaulicher Substanz verloren: Organ. Substanz 56,8%, Reinprotein 54,8%, Rohfett 100%, Rohfaser 40,2%, N-freie Extraktstoffe 58,8%, Stärkewert 52,8%. Die unverdaulichen Nährstoffe hatten alle zugenommen. Durch das Einsäuern ging der Prozentgehalt der organ. Substanz des Krautes an Oxalsäure von 2,02 auf 1,04 zurück. — 3. Das Einsäuern von Maisstroh geschah in einem Silo aus Eisenbeton. Der Nährwert des Maisstrohs wurde durch das Einsäuern nur in geringem Maße vermindert, die Bekömmlichkeit dagegen gesteigert. Das eingesäuerte Stroh wurde vom Vieh viel lieber gefressen als das getrocknete. Auffallend war der Unterschied in der Ausnutzung des Reinproteins. Während vom Reinprotein des getrockneten Strohs durchschnittlich 27% resorbiert wurden, wurde von dem des sauren Strohs stets mehr im Kot ausgeschieden, als die Tiere im Futter einnahmen. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 263—342. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Versuchsstation.)

KEMPE.

Th. Pfeiffer und **K. Friske**, *Über den Eiweißansatz bei der Mast ausgewachsener Tiere.* Die *Fütterungsversuche* mit ausgewachsenen Hammeln, die in gleicher Weise wie im Vorjahr (vgl. FRISKE, Landw. Vers.-Stat. **71**. 441; C. **1910**. I. 470) ausgeführt wurden, bestätigten die dort erhaltenen Ergebnisse, daß auch bei der Mast ausgewachsener Tiere ein erheblicher N-Ansatz in Form von Fleisch stattfindet, u. daß die Fleischproduktion durch einen sinkenden Eiweißgehalt der Futterrationen, ein weiteres Nährstoffverhältnis, nicht herabgesetzt wird. Wie im Vorjahr, ergaben die Stoffwechselverss. einen höheren N-Ansatz als die Schlachtverss. Dieser Unterschied deutet vielleicht auf einen Verlust an N als NH_3 mit den Ausdünstungen der Haut, der Atemluft und den Darmgasen. — Bei *Best. des N im Kot* wurden recht erhebliche Unterschiede bemerkt, wenn der frische oder der getrocknete Kot untersucht wurde. Beim Trocknen des Kotes, auch wenn S. zugesetzt wird, können bis 7% des N verloren gehen. (Landw. Vers.-Stat. **74**. 409—65. 28/2.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Aurelio Serra, *Mineralogische Bemerkungen über das Bergwerk Calabona (Alghero).* Von den vorgefundenen Mineralien seien erwähnt: a) *Smithsonit*, meist weiß; enthielt 63,13 ZnO, 2,22 CaO und 34,65% CO_2. Auffallend ist der hohe Ca-Gehalt (3,96% $CaCO_3$). Die gefärbten Varietäten (gelb und grün) waren frei von Cd, enthielten dagegen, die gelben Arten Fe u. (weniger) Mn, die grünen Cu. b) *Pyrolusit* der Zus. MnO 73,2, FeO 5,38, O (durch Differenz) 19,19 und H_2O 2,23%. Die Arbeit enthält noch weiter mineralogisch-krystallographische Angaben über Calcit, Quarz, Pyrit und Ton. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 129—32. 22/1. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

B. S. Butler und **W. T. Schaller**, *Thaumasit von Beaver County, Utah.* Das Spalten ausfüllende, weiße, seidenglänzende, faserige Mineral wies D. 1,84 auf und besaß folgende Zus.:

SiO_2	SO_3	CO_2	CaO	H_2O	$(Al,Fe)_2O_3$	MgO	Alkalien, P_2O_5	Summe
10,14	12,60	6,98	26,81	42,97	0,20	0,23	Spuren	99,93

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **31**. 131—34. Febr. U. St. Geol. Surv. Washington.) ETZOLD.

Bruno Wäser, *Zur Geschichte der Staßfurter Salzindustrie.* Vf. berichtet ausführlich über die geschichtliche Entw. der Staßfurter Salzindustrie. (Chem.-Ztg. **35**. 237—39. 4/3. 246—47. 7/3.) ALEFELD.

Friedrich Schumacher, *Die Erzlagerstätten am Schauinsland im südwestlichen Schwarzwalde.* Das aus Eruptivgneisen im Sinne SAUERs im wesentlichen bestehende Grundgebirge und die in demselben aufsetzenden Erzgänge (barytische Silber-Bleiformation) werden eingehend geologisch, petrographisch und bergwirtschaftlich beschrieben. Die Erzführung besteht in der Hauptsache aus Zinkblende mit 0,03% u. Bleiglanz mit 0,08% Ag. Zahlreiche Analysen werden zitiert. Für den *Eusynchit* wird die Identität mit dem *Descloizid* für erwiesen erachtet auf Grund der Analyse von LANG (Mitt. d. Gr. Bad. Geol. Landesanstalt **1903**. 504). (Ztschr. f. prakt. Geologie **19**. 1—50. Jan.-Febr.) ETZOLD.

Carl Benedicks, *Das Ovifaker Eisen, ein natürlicher Kohlenstoffstahl.* (Vortrag auf dem XI. geolog. Kongreß, Stockholm 1910.) Nach mikrographischen Unterss. (Schliffbilder s. im Original) ist das Eisen von Ovifak in Grönland als ein (ziemlich stark schwefelhaltiger) *natürlicher Stahl* (im wesentlichen Perlit und freier Zementit) mit 0,64% C) anzusehen. Die feine, lamellare Struktur des Perlits deutet darauf hin, daß das Eisen (im Gegensatz zu Meteoreisen) eine unerwartet schnelle Abkühlung bei Tempp. unterhalb 700° erfahren hat. Ferner beobachtet man noch einen sehr feinen Perlit, in dem der Ferrit durch Eisenoxyd ersetzt ist („*Oxydperlit*"); nach seiner Struktur muß dieses Oxyd primär, nicht sekundär entstanden sein. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das Ovifaker Eisen aus den Eisenverbb. des fl. Basalts direkt durch Reduktion mit kohlenstoffhaltigen Massen (Kohle oder Kohleschiefer) entstanden ist. (Metallurgie **8**. 65—68. 8/2.) GROSCHUFF.

Ladislaus Szajnocha, *Das Erdölvorkommen in Galizien im Lichte neuer Erfahrungen.* Der Vf. bespricht dieses Vorkommen hauptsächlich von geologischen Gesichtspunkten aus und gibt eine neue Hypothese für die Entstehung des gali-

zischen Erdöls an. Demnach wäre es aus oligocänen, bituminösen, schokoladfarbenen, brennbaren Menilitschiefern abdestilliert und das trachitisch-andesitische Magma hätte das Heizmaterial zu dem Destillierprozeß abgegeben. Für diese Hypothese spricht der Befund, daß die Schiefer, je weiter sie vom Magma entfernt sind, desto weniger entölt sind, und daß das Öl um so reichlicher fließt, von den in ihm enthaltenen Gasen heraufgetrieben, je tiefer die Bohrungen sich erstrecken. (Petroleum **6**. 537—43. 18/2. [13/1.*] Krakau. Vortrag in Wien.) BLOCH.

B. Walter, *Über das Verhältnis des Argons und des Stickstoffs in den Quellgasen.* Nach Unterss. von CH. MOUREU u. R. BIQUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 795; C. **1907**. I. 500) wird der Gehalt von 28 Brunnen an CO_2, O_2, N_2, He, Ar tabellarisch zusammengestellt. Das Verhältnis zwischen Ar u. N_2 schwankt zwischen 0,90 und 1,83%, zwischen welchen Werten der Argongehalt der Luft, 1,20%, eingeschlossen ist. Deshalb wird vermutet, daß das Ar aus der Luft stammt. Eine Anreicherung in einzelnen Quellen wird durch die größere Löslichkeit von Ar in W. im Gegensatz zum N_2 erklärt. Zu niedriger Gehalt an Ar wird auf besondere, in den in Betracht kommenden Erdschichten stattfindende N_2-Erzeugung zurückgeführt. (Physikal. Ztschr. **12**. 178—79. 1/3. [Januar] Hamburg. Physikal. Staats-Lab.) BYK.

Walter Knoche, *Einige Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit in der bolivianischen Hochkordillere.* Die Messungen, die wegen der großen Höhe des Beobachtungsortes (5200 m) interessant sind, beweisen die bekannte Zunahme der Leitfähigkeit mit der Erhebung über dem Boden; diese Zunahme ist, was bisher weniger bekannt, auch für den vertikalen Leitungsstrom vorhanden. (Physikal. Ztschr. **12**. 179—82. 1/3. 1911. [Dezember 1910.] Santiago. Chile.) BYK.

Analytische Chemie.

J. M. Silber, *Kritische Bewertung einiger Methoden zur Bestimmung der Härte des in der Natur vorkommenden Wassers. Die Wartha-Pfeiffersche Methode und ihre Modifikation.* Die WARTHA-PFEIFFERsche Methode (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 193; C. **1902**. I. 895) besitzt einige Mängel, u. a. den, daß die transitorische Härte manchesmal die gesamte Härte übertrifft. Vf. ändert daher das Verfahren ab, indem er folgende Reagenzien verwendet: 0,2% wss. Methylorangelsg., $^1/_{10}$-n. Salzsäure und das PFEIFFERsche $^1/_{10}$-n. Alkaligemisch (gleiche Teile Soda und Natronlauge), von dem 1 ccm gerade 1 ccm S. neutralisiert. 100 ccm des zu untersuchenden W. werden mit 2—3 Tropfen Methylorange versetzt und in der Kälte mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zur Rötung titriert. (Die Zahl der hierbei verbrauchten ccm sei A.) Das neutralisierte W. wird bis zum Sd. erwärmt, um die Erdalkalien auszufällen, darauf wird ein Überschuß des $^1/_{10}$-n. Alkaligemisches zugefügt und die Fl. wieder 5 Min. gekocht. Die Fl. wird zusammen mit dem Nd. in einen graduierten Zylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel quantitativ übergeführt, bis auf Zimmertemp. abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt u. nach dem Durchschütteln filtriert. 100 ccm des Filtrates titriert man mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zur Rotfärbung; die verbrauchten ccm S. multipliziert man mit 2, und subtrahiert von der Gesamtmenge $^1/_{10}$-n. Alkali, wobei man die Zahl *B* gewinnt, die, multipliziert mit 2,8, die Gesamthärte ergibt. Darauf werden 100 ccm des zu untersuchenden W., um die Dicarbonate zu zerzetzen, unter Ersatz des verdampften durch dest. W. bis zum Anfangsvol., $^1/_2$ Stde. gekocht. Das Filtrat wird nach Zusatz von 2—3 Tropfen Methylorange mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert; die hierbei verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. HCl (*C*) werden subtrahiert von der Zahl *A*

und multipliziert mit 2,8: $[(A—C)\cdot 2{,}8]$ entspricht der *transitorischen Härte*. Bei der *direkten Best. der letzteren* werden 100 ccm des betreffenden W. gekocht, der mit gekochtem, dest. W. ausgewaschene Nd. wird zusammen mit dem Filter in den Kochkolben zurückgeführt u. mit $^1/_{10}$-n. HCl versetzt, worauf deren Überschuß mit dem $^1/_{10}$-n. Alkaligemisch abtitriert wird. Der Unterschied zwischen der Menge der zugesetzten S. und des verbrauchten Alkaligemisches multipliziert mit 2,8 ist die transitorische Härte. (Arch. f. Hyg. **73**. 171—82. Charkow. Hyg. Lab. d. Univ.)

PROSKAUER.

Enrico Clerici, *Über die Viscosität der für die mechanische Trennung von Mineralien benutzten Flüssigkeiten*. Die Fallgeschwindigkeit suspendierter Teilchen in einer Fl. von der D. δ und der Viscosität η ist: $v = \frac{2}{g} a^2 g \frac{(\varrho - \delta)}{\eta}$, wenn a der Radius des kugelförmigen Teilchens, ϱ seine D., g die Gravitationskonstante ist. Die Formel zeigt, daß sich die Scheidung von Mineralien um so schwerer vollziehen wird, je geringer die Dichtedifferenz zwischen den Mineralien und der Fl., und je feiner das Korn ist, daß aber diese Nachteile durch eine kleine Viscosität der Fl. kompensiert werden können. Vf. hat daher die Viscosität einiger zur mechanischen Trennung von Mineralien üblicher Fll. und solcher, die er selbst zu diesem Zwecke vorgeschlagen hat, bestimmt. Er benutzte die Methode des Ausfließens aus engen Röhren, in denen die Fl. dem Gesetze von POISEUILLE folgt, wobei die Capillare nicht zu eng genommen werden durfte, weil sonst leicht Verstopfung eintrat. Bei Berechnung der Verss. wurde die Korrektion wegen der Capillarität und wegen der lebendigen Kraft berücksichtigt. Die Methode wurde mit der bekannten Viscosität des W. kontrolliert. Die Viscositätskonstanten der folgenden Fll. wurden bei 18,5° bestimmt: THOULETsche Lsg. (Kaliumquecksilberjodid), Lsg. von DUBOIN (Natriumquecksilberjodid), dieselbe in A., Lsg. von ROHRBACH (Bariumquecksilberjodid), KLEINsche Lsg. (Cadmiumborowolframat), BRAUNsche Fl. (*Methylenjodid*), MUTHMANNsche Fl. (*Acetylentetrabromid*), RETGERSsche Fl. (Lsg. von Zinnjodid in Arsentribromid), *Bromoform*, Fl. von CLERICI (Bariumquecksilberbromid), Fl. von CLERICI (Thalliumformiat), Thalliummalonat, Mischung von glykolsaurem und ameisensaurem Thallium, Mischung von Thalliumformiat und Malonat nach CLERICI, Lsg. von Natriumquecksilberbromid, Lsg. von Ammoniumquecksilberbromid. Die Resultate sind graphisch dargestellt mit den DD. als Abszissen und den absoluten Werten von η als Ordinaten. Daneben werden auch die auf W. bezogenen relativen Werte von η als Declinaten benutzt. Die Viscositäten gehen natürlich mit steigender D. steil in die Höhe. Die KLEINsche Lsg. hat von allen die größte Viscosität. Bei der D. 2,88 steigt der Wert von η in der Reihenfolge: Bromoform, Thalliumformiat, Mischung von Thalliumformiat u. Malonat, THOULETsche Fl., Bariumquecksilberbromid. Infolgedessen wird vom Vf. *Thalliumformiat für Trennungen* empfohlen. Die Mischung von Thalliumformiat und Malonat, die Vf. ebenfalls empfiehlt, hat noch bei der D. 3,70 eine geringere Viscosität als die THOULETsche Lsg. bei der D. 3,19. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 45—50. 8/1.)

BYK.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Über eine vereinfachte Bestimmung des Arsens in Atoxyl und Arsacetin*. Eine Vereinfachung der offiziellen Methode des Deutschen Arzneibuches. Die Vff. geben folgende Vorschrift: 0,2 g Substanz werden in 200 ccm-Kolben mit 10 ccm konz. H_2SO_4 auf 70° erwärmt, alsdann unter Umschwenken 1,0 g kryst. $KMnO_4$ in kleinen Portionen zugegeben. Tropfenweiser Zusatz von 5—10 ccm offizinellem H_2O_2, bis Lsg. wasserklar. Verdünnen mit 20 ccm W., 10—15 Minuten kochen und nochmals mit 50 ccm W. verdünnen. Nach dem Erkalten 2,0 g KJ zugeben, 1 Stde. stehen lassen u. ohne Indicator mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$

titrieren. Die Methode ist an Beispielen erläutert, welche auch die Übereinstimmung mit der offiziellen beweisen. (Apoth.-Ztg. **26**. 203—4. 15/3. Königsberg. Pharm.-chem. Inst.) GRIMME.

J. Bauer und **St. Engel**, *Über die chemische und biologische Differenzierung der drei Eiweißkörper in der Kuh- und Frauenmilch.* Die Vff. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu folgenden Schlußsätzen. Mittels der Komplementbindungsmethode läßt sich Albumin und Globulin derselben Art voneinander exakt trennen. Das Globulin ist biologisch wirksamer als das Albumin, d. h. es bildet bessere Antikörper. — Die drei Milcheiweißkörper Casein, Albumin und Globulin lassen sich biologisch differenzieren. Das Globulin steht dem Casein näher als das Albumin. Globulin und Albumin sind trotz ihrer Differenzierbarkeit untereinander näher verwandt als mit dem Casein. Durch die wenn auch entferntere Verwandtschaft des Caseins mit den Molkenproteinen ist die biologische Methode nicht ohne weiteres fähig, die chemische Methode der Caseinfällung zu kontrollieren. Die Colostrumeiweißkörper verhalten sich untereinander wie die der Milch. Die Colostrumeiweißkörper lassen sich biologisch von denen der Milch nicht trennen. Das gleiche gilt auch von den Proteinen des Blutserums gegenüber der Molke aus Milch oder Colostrum. Globulin und Albumin aus Serum, Milch und Colostrum scheinen also identisch zu sein. Die Eiweißkörper der Frauenmilch, soweit sie geprüft wurden, d. h. also Casein und Globulin, verhalten sich untereinander wie die der Kuhmilch. (Biochem. Ztschr. **31**. 46—64. 23/2. [9/1.] Düsseldorf. Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.) RONA.

H. Claassen, *Die Bestimmung der Trockensubstanz in Diffusionssäften und der Menge des organischen Nichtzuckers im Saturationsschlamm.* Zu der Arbeit von ANDRLÍK u. STANĚK (vgl. S. 758) bemerkt Vf., daß die Trocknungsmethode dieser Autoren von der von ihm u. von PELLET benutzten abweicht. — Die von A. u. St. bez. des organischen Nichtzuckers im Saturationsschlamm erhaltenen Resultate stimmen mit den vom Vf. schon früher veröffentlichten überein. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **35**. 316—17. März.) PINNER.

Karl Urban, *Ein Beitrag zur Trockensubstanzbestimmung.* Vf. bespricht eingehend die bisherigen Erfahrungen bei der Best. der Trockensubstanz in Zuckersäften, Melassen etc. und teilt Verss. mit, die sich mit dem Einfluß der zur Aufsaugung der Fl. benutzten Substanz beschäftigen. Von den Einzelheiten, die sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen, sei folgendes erwähnt: Die in Zuckersirupen etc. enthaltenen Verbb. sind stark hygroskopisch. — Für die Trocknung und die Vermischung mit dem zugesetzten Sand, Zucker etc. ist die Ggw. von Methylalkohol nützlich. — Durch das vorhandene W. wird beim Trocknen teilweise Inversion bewirkt, Sand u. besonders Kieselsäure als Zusatz erhöhen diese Wrkg., während reines $CaCO_3$ unschädlich ist. Reiner Quarzsand bewirkt gleichfalls keine Inversion. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **35**. 318—40. März. Peček, Zuckerraffinerie.) PINNER.

Franz Muth, *Über die in Weißweinen durch Rhodankalium nach deren Ansäuern mit Salzsäure hervorgerufene Farbenreaktion.* Ein zum Patent angemeldetes Verf. zum Nachweis von Zusatzingredienzien bei echten, reinen, weißen Naturweinen (Verfälschungen, Überstreckungen, Zusätzen von Trester- und Drusenwein etc.) bestand darin, daß, wenn man zu Naturweinen nach deren Ansäuern mit HCl einige Tropfen einer Lsg. eines Rhodansalzes fügt, eine goldgelbe oder rötlichgelbe Färbung eintreten sollte. Diese sollte aber ausbleiben, wenn die

Rhodansalzlsg. dem Wein zugesetzt wird, ohne ihn vorher mit der Mineralsäure anzusäuern. — Diesbezügliche Unterss. des Vfs. an naturreinen Weinen brachten ihn zur Ansicht, daß diese Rk. die bekannte Rhodaneisenreaktion ist. Die Rk. kann eventuell zu Täuschungen und falschen Schlüssen Anlaß geben. Ihre Stärke und das Verhalten der Proben beim Stehen gestatten keine zuverlässigen Schlüsse auf die Güte des Weines oder auf den Grad der Verfälschung oder Überstreckung. Die Rk. bleibt unter Umständen bei Naturweinen aus, während sie bei Tresterweinen und Kunstweinen in der für Naturweine als charakteristisch angegebenen Weise auftritt Stärke und Auftreten hängen weitgehend vom Jahrgang, der Lage, der Traubensorte, der Behandlung der Maische und des Weines (schweflige S.) ab. Es sind wohl ausschließlich die Eisenoxydverbb. im Wein, welche die Rk. bedingen. (Jahresber. d. Vereinig. f. angewandte Botanik **7**. 253—57. 1909. Sep. vom Vf. Großh. Wein- u. Obstbauschule Oppenheim a. Rh.) BLOCH.

G. Patein, *Zur Prüfung des Pyramidons.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß der Kodex bei der Wiedergabe seines (Vfs.) Verf. zum Nachweis von Antipyrin im Pyramidon mittels Formol (Journ. Pharm. et Chim. [6] **22**. 5; C. **1905**. II. 415) vergessen habe, den Zusatz von W. vor dem Alkalisieren durch NH_3 vorzuschreiben. Wenn man eine genügende Verdünnung mit W. unterläßt, krystallisiert leicht NH_4Cl und Pyramidon aus, welche Antipyrin vortäuschen können, im Gegensatz zum Diantipyrinmethan in W. aber ll. sind. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **3**. 166—67. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Johannes Schröder, *Zur Bestimmung des Nicotins in konzentrierten Tabaksäften.* Bei einer vergleichenden Prüfung des Verf. von KISSLING [vgl. AUTENRIETH, Auffindung der Gifte, S. 176 (1903)], des von HEUT [vgl. SCHMIDT, Pharm. Chemie **2**. 1383 (1901)] abgeänderten KISSLINGschen Verf., des Verf. von KELLER (SCHMIDT, l. c. S. 1375) und eines technischen Verf. ergab sich, daß je nach dem gewählten Verf. verschiedene Werte für den Nicotingehalt von Tabaksäften erhalten werden. PORCHET und RÉGIS (Chem.-Ztg. **33**. 1128) haben geprüft die Verff. von SCHLOESING (Extraktion durch Ä. in Ggw. von NaCl), von BIEL (Extraktion durch Wasserdampf, vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **1882**. 75) und von TÓTH (Chem.-Ztg. **25**. 610; C. **1901**. I. 973) und gelangen zu einer Empfehlung des Verf. von TÓTH als für technische Zwecke genügend genau. Vf. folgert aus den Ergebnissen der Prüfung dieser 7 Verff., daß es noch kein wirklich genaues und einfaches *Verf. zur Nicotinbest. in Tabaklaugen* gibt, denn auch das Verf. von TÓTH hat bei Doppelbestst. eine Abweichung von 0,8% auf 4% Nicotingehalt, also von 20% des Wertes gegeben. (Chem.-Ztg. **35**. 30. 10/1. Montevideo-Sayago.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Nicotins in konzentrierten Tabaksäften.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es ist besonders zu beachten, 1. daß kein erheblicher Verlust an *Nicotin* stattfindet, 2. daß eine völlige Trennung des Nicotins von NH_3 u. verwandten Basen erzielt wird, und 3. daß eine etwaige Verfälschung des Tabakextraktes mit Pyridinbasen berücksichtigt wird. Forderung 2. erfüllt das Verf. des Vfs. am besten, für Forderung 3. ist das von POPOVICI angegebene polarimetrische Verf., sowie ein vom Vf. noch nicht veröffentlichtes colorimetrisches Verf. von besonderem Interesse. Das Verf. von ULEX (vgl. nachfolgendes Ref.) ist nicht bequem ausführbar und gibt viel zu hohe Werte, da bei der Dest. von Tabaksaft mit Natronkalk aus N-haltigen Stoffen nicht alkaloidischer Art NH_3 entwickelt wird, das als Nicotin berechnet wird. (Chem.-Ztg. **35**. 98. 26/1. [19/1.]. 200. 21/2. Bremen.) RÜHLE.

H. Ulex, *Zur Bestimmung des Nicotins in konzentrierten Tabaksäften.* Die von SCHRÖDER (vgl. vorsteh. Reff.) wegen ihrer von den anderen Verff. weit abweichenden Ergebnisse nicht weiter berücksichtigte „technische Methode" stimmt im Prinzip mit dem vom Vf. angewandten, nicht veröffentlichten Verf. überein, weicht aber in Einzelheiten wesentlich davon ab, so daß Vf. darin die Ursache für die ungenügenden Ergebnisse sieht. Vf. beschreibt sein Verf., das auf einem Verreiben des Tabaksaftes mit einer Natronkalk-Gipsmischung zur Bindung des W. und Vertreibung des NH_3 und dem Abtreiben des Nicotins aus dem dadurch erhaltenen Pulver mittels Wasserdampfdestillation beruht. Die Destillate werden mit $^1/_2$-n. HCl (Lackmustinktur als Indicator) titriert; 1 ccm $^1/_2$-n. HCl = 0,081 g Nicotin. (Chem.-Ztg. **35**. 121. 2/2. Hamburg.) RÜHLE.

Julius Tóth, *Zur Frage über die Nicotinbestimmung in konzentrierten Tabaklaugen.* (Vgl. vorsteh. Reff.) Vf. wollte mit seinem Verf. das KISSLINGsche Verf. vereinfachen. Die abfällige Kritik, die PONTAG an seinem Verf. übte, konnte Vf. zurückweisen (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **7**. 151; C. **1904**. I. 840). Das Verf. des Vfs. gibt bei richtiger Ausführung bei Doppelbestst. keine oder höchstens 0,1—0,2% Differenzen. Wenn somit PORCHET und RÉGIS 0,8% Unterschied gefunden haben, so muß die Ursache anderweitig aber nicht bei dem Verf. gesucht werden. (Chem.-Ztg. **35**. 146. 9/2.) RÜHLE.

Josef von Degrazia, *Eine polarimetrische Nicotinbestimmung in Tabakextrakt.* Das Drehungsvermögen des Nicotins ändert sich mit der Temp. sehr bedeutend, so daß darauf bei einem polarimetrischen Verf. Rücksicht zu nehmen ist. Es wurde zunächst an nach dem Verf. von RATZ (Monatshefte f. Chemie **26**. 1241; C. **1906**. I. 474) gereinigten Nicotin im 200 mm-Rohr eines LIPPICHschen Halbschattenapparates bei den verschiedensten Konzentrationen der wss. Lsg. und bei 10—50° das Drehungsvermögen festgestellt. Die Drehungskonstanten für einen Drehungswinkel d zwischen 0 u. 5° bei 10—30° werden in einer Tabelle gegeben; diese betragen z. B. für d =

	0,5°	1°	2°	3°	4°	5°
bei 10°	0,6365	0,6394	0,6405	0,6414	0,6419	0,6414
„ 15°	0,6315	0,6340	0,6349	0,6355	0,6354	0,6352
„ 20°	0,6264	0,6286	0,6293	0,6295	0,6288	0,6289

Während POPOVICI (Ztschr. f. physiol. Ch. **13**. 445; C. **89**. I. 709) das Nicotin mit Phosphormolybdänsäure fällt und es aus dem Nd. mit $Ba(OH)_2$ isoliert, treibt der Vf. das Nicotin im Wasserdampfstrome über und bestimmt die Drehung des Destillats. Es werden 30 g Tabakextrakt mit 3,5 g CaO u. 10 ccm W. versetzt u. rasch im Wasserdampfstrome destilliert. Wenn das Destillat die 6-fache Gewichtsmenge des verwendeten Tabakextraktes beträgt, ist alles Nicotin bis auf unwesentliche Spuren übergetrieben; der Prozentgehalt an Nicotin berechnet sich nach:

$$P = \frac{\alpha \cdot G \cdot f}{g},$$

worin G das Gewicht des Destillates, g des Tabakextraktes und f der der Tabelle zu entnehmende Faktor (die Drehungskonstante) ist (vgl. vorsteh. Reff.). (Fachliche Mitteilungen d. österr. Tabakregie **1910**. 87—90. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

Josef von Degrazia, *Eine neue Methode der Bestimmung des Nicotins in Tabaken.* Es werden 20 g feingepulverter Tabak in einer Kochflasche von 300 ccm Inhalt mit 7 ccm KOH (1 : 1), einigen g NaCl und 130 ccm kochend konz. NaCl-

Lsg. versetzt und zunächst direkt, ohne Wasserdampf, etwa 45 ccm rasch abdestilliert, dann wird im Wasserdampfstrome weiter destilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nötig, mehr abzudestillieren. Nach Einleiten des Wasserdampfstromes ist das Erhitzen des Destillationskolbens einige Zeit zu unterbrechen, um zunächst eine Verdünnung des Rückstandes zu bewirken. Das wasserhelle Destillat wird gewogen und polarisiert (vgl. vorst. Ref.). Vergleichende Verss. zwischen diesem und dem KISSLINGschen Verf. ergaben bei:

	nach KISSLING	nach DEGRAZIA
Brasil I	1,59%	1,63%
„ II	1,02 „	1,00 „
„ III	1,56 „	1,55 „
Kentucky	5,09 „	4,98 „

(Fachliche Mitteilungen der österr. Tabakregie **1910**. 149—52; Sep. v. Vf.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Otto N. Witt, *Rückblicke und Ausblicke auf dem Gebiet der technischen Chemie.* Festrede über die Entw. und bisherigen Leistungen der chemischen Industrie, besonders der deutschen, über deren Bodenständigkeit, sowie über ihre Aussichten, die für den Menschen wichtigsten Nahrungsmittel synthetisch aufbauen zu können. (Chem. Ind. **34**. 89—94. 15/2. [26/1.*] Techn. Hochschule Charlottenburg-Berlin.) BLOCH.

Paul Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* (Vgl. Landw. Jahrbb. **39**. 369; C. **1910**. II. 491.) Vf. faßt seine bisherigen Studien (Ztschr. f. anorg. Ch. **31**. 158; **41**. 325; **56**. 46; **60**. 366; **65**. 108; **67**. 110; C. **1902**. II. 162; **1904**. II. 1264; **1907**. II. 2078; **1909**. I. 343; **1910**. I. 326; II. 137; Chem. Ind. **29**. 297; **39**. 143; C. **1906**. II. 283; **1910**. I. 1299; ferner „Die Tone", Wien und Leipzig 1909) kurz zusammen. (VAN BEMMELEN-Festschrift 26—32. [Mai 1910.] Stuttgart. Inst. für Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ed. Donath, *Über das Verhalten einiger Flüssigkeiten gegen Zement und Beton.* Es wurden walnußgroße Stücke eines aus Beton hergestellten Wasserleitungsrohres in einem verschließbaren Gefäße (Pulverglas) mit der zu prüfenden Lsg. unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Geprüft wurden: 1. Zuckerlösungen u. Sirupe. Durch 20%ig. Zuckerlsg. war nach vierteljährlicher Einw. CaO gel. und Aluminate, bezw. Eisenoxyd-Kalkdoppelverbb. zersetzt worden. Mit W. verd. Melasse übte eine ähnliche Wrkg. aus. — 2. 20%ig. Glycerinlösung wirkte ähnlich wie Zuckerlsg., nur deutlich schwächer. Fe_2O_3 konnte in der Lsg. nicht nachgewiesen werden, während dies bei Zuckerlsg. gelang. — 3. Gaswasser. Der Beton färbte sich infolge B. von FeS schwarz, doch schien eine Zers. des Betons und somit eine Lockerung des Gefüges, wie bei 1. u. 2., nicht einzutreten, solange die Betonteile stets mit Fl. bedeckt waren. — 4. Drainwässer. Sie enthalten, wie anzunehmen, infolge des höheren Gehaltes der Bodenluft an CO_2 (1,68 bis 4,82%) nicht unbeträchtliche Mengen freier CO_2, die nicht nur CaO aus dem Beton auflöst, sondern auch die Calciumaluminate, später vielleicht auch Calciumferrit zersetzt. (Chem. Ind. **34**. 123—25. 1/3. Brünn. Lab. f. chem. Technologie I. an der deutschen techn. Hochschule.) RÜHLE.

A. Herzfeld, *Bericht über die Prüfung des Zscheyeschen Verfahrens der Rücknahme der gesamten Preß- und Diffusionswässer in der Zuckerfabrik Biendorf.* Die

Prüfung des Verf., das Vf. eingehend schildert, ergab das Resultat, daß das ZSCHEYEsche Verf. in Biendorf erlaubt, sämtliche Diffusions- u. Ablaufwässer auf die Batterie zurückzunehmen, ohne daß die Säfte Verschlechterung erfahren, daß aber trotz 120% Saftabzug der Zuckergehalt der Preßlinge ziemlich hoch war, und daß deshalb ein derartiges Verf. nur dort am Platze ist, wo man den größten Teil der Schnitzel trocknen kann. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1911**. 225—42. März. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) PINNER.

Edmund O. v. Lippmann, *Bemerkung zur Geschichte der Raffinose.* Gegenüber den Ausführungen von PELLET (vgl. S. 519) macht Vf. bez. der Auffindung der krystallisierten Raffinose Prioritätsansprüche geltend, desgl. bez. des Nachweises, daß in Kolonialzuckern keine Raffinose enthalten ist. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 48—49.) PINNER.

Theodor Koydl, *Über die Rolle des Feinkorns beim Affinieren des Rohzuckers.* Vf. zeigt mit Hilfe des von FROLDA (vgl. S. 519) beigebrachten Materials, daß seine Anschauungen über den Wert des Feinkorns beim Affinieren (vgl. S. 519) zutreffend sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 50—54.) PINNER.

F. W. Goodenough, *Fortschritte und gegenwärtiger Stand der Gasbeleuchtung*, mit besonderer Berücksichtigung der Vorteile, welche die Einführung des Invertgasglühlichtes gebracht hat. (Journ. f. Gasbeleuchtung **54**. 161—63. 18/2. Nach einem Vortrag vor der Illuminating Engin. Soc. in London.) LEIMBACH.

C. Killing, *Über blutrote Flecken am Boden von Lochbirnen bei Hängelicht.* Durch die Berührung der bei der Verbrennung des Leuchtgases sich bildenden schwefligen Säure mit Cu oder Cu-Legierungen (Messing) bildet sich bei Lampen mit Hängegasglühlicht ein weißer Beschlag von schwefelsaurem Cu. Dieses fällt in die Glasbirne, wird dort von der reduzierenden Leuchtgasflamme getroffen, schmilzt, indem es zuerst W., dann SO_2 + O verliert, das weiterhin entstehende Cu und Cu_2O aber bildet mit dem Glas hochrotes Kupferoxydulsilicat. Auch Rußpartikelchen können schmelzendes schwefelsaures CuO reduzieren und Anlaß zur B. blutroter Flecken geben, wenn die Hitze zum Erweichen des Glases und Einschmelzen des Cu_2O groß genug ist. Bei Ggw. von Borsäure kann sich auch Borat bilden. (Journ. f. Gasbeleuchtung **54**. 160—61. 18/2. Wiesbaden.) LEIMBACH.

Theodor Rosenthal, *Über die Lagerung von Benzin und anderen feuergefährlichen Flüssigkeiten.* Die Verss., den Benzintankbrand in Rummelsburg bei Berlin durch Überleiten von Kohlensäure oder durch Überspritzen mit Tetrachlorkohlenstoff zu löschen, waren erfolglos. Die Ursache der Entstehung dieses Brandes u. des Brandes in Blexen bei Nordenham liegt wohl an der Arbeitsleistung der Pumpen und der damit verbundenen Bewegung u. Reibung des Benzins an Rohr- u. Gefäßwänden, welche zu einer beträchtlichen nicht ausgeglichenen elektrischen Ladung an der Oberfläche des Benzins führt. Gegen eine Entzündung infolge von Funken an dieser elektrischen Schicht wirkt nur der Ersatz der Luft über der feuergefährlichen Fl. durch ein Schutzgas, Kohlensäure oder Stickstoff. Eine Beeinträchtigung des Brennwertes oder der motorischen Leistung der feuergefährlichen Fl. durch Imprägnierung mit dem Schutzgas hat nicht statt. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 289—90. 17/2. [24/1.].) BLOCH.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 232874 vom 22/12. 1904. [23/3. 1911].

Christian Fopp, Wangen, Württ., *Verfahren zur Herstellung eines Appreturmittels.* Das Verf. besteht darin, daß an Stelle von Reis Getreidearten, wie Roggen, Weizen, Gerste, Mais oder Mischungen aus Stärke und Kleber, in Körnerform, bezw. in geschroteter Form, zunächst gedämpft, sodann in an sich bekannter Weise aufgeschlossen, hierauf getrocknet u. schließlich gemahlen werden.

Kl. 8m. Nr. 232696 vom 11/1. 1910. [18/3. 1911].

Gustav Christian Dörr, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von gemischten Textilstoffen (Halbwolle, Halbseide usw.) im Einbadverfahren mit substantiven oder direkten Farbstoffen*, gekennzeichnet durch die Anwendung von Salzen des Kaliums oder Natriums mit organischen SS., beispielsweise Weinsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Ameisensäure an Stelle des früher benutzten Glaubersalzes.

Kl. 8m. Nr. 232875 vom 1/5. 1910. [23/3. 1911].

Landau & Co. und **Ignatz Kreidl**, Wien, *Verfahren zum Beschweren von Seide.* Es werden an Stelle der bisher benutzten Metallsalzlsgg. l. kolloidale Metallhydrate (Sole), insbesondere des Zirkons u. der anderen seltenen Erden oder Gemenge solcher Lsgg., angewendet. Diese Lsgg., in welchen der gegebenenfalls noch anhaftende Elektrolyt nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, bieten den Vorteil, daß sie unmittelbar als Beschwerungsmittel wirken, da sie von der Faser sehr gut absorbiert und fixiert werden u. infolge ihrer Neutralität auch die Faser nicht angreifen. Wenn man eine besonders gute Fixierung des kolloidalen Metallhydrats auf der Faser erzielen will, so kann das auf der Faser fixierte Sol noch durch irgend ein Koagulierungsmittel in das Gel übergeführt werden.

Kl. 12e. Nr. 232864 vom 13/11. 1908. [25/3. 1911].

Richard Cellarius, Mühlgraben b. Riga, Rußl., und **Karl Lehmann**, Tonwarenfabrik, Muskau, O.-L., *Gefäß zum Kondensieren und Absorbieren von Gasen und Dämpfen.* Es besitzt die Gestalt eines Ringzylinders, der durch eine radiale Scheidewand geteilt wird, welche die Ein- u. Austrittsstutzen od. dgl. für den zu kühlenden oder zu absorbierenden Stoff, bezw. die Absorptionsfl. trennt. Damit derartige Gefäße den bei Temperaturänderungen auftretenden Spannungen leichter nachgeben können, wird namentlich dann, wenn die Gefäße aus sprödem Material, wie Steingut, Ton u. dgl. hergestellt sind, als Querschnitt ein aufgeschnittener Ring gewählt, wobei die Ränder der Schnittes nahe aneinander liegen und durch nicht zusammenhängende Wände abgeschlossen sind.

Kl. 12i. Nr. 232570 vom 29/5. 1909. [17/3. 1911].

Wladimir Petrowitsch Salessky, Moskau, *Verfahren zum Denitrieren der Nitrose bei dem Bleikammerprozeß.* Die Denitrierung erfolgt in Ggw. von Luft und in Abwesenheit von Schwefeldioxyd.

Kl. 12i. Nr. 232703 vom 15/12. 1909. [17/3. 1911].

Carl J. Hoepner, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von nicht ätzenden, bei Zusatz von Alkalien langsam aktiven Sauerstoff entwickelnden Präparaten in Stücken oder in Pulverform*, dadurch gekennzeichnet, daß Salze der Persäuren durch Vermischen mit einer kieselsauren Alkalilsg. u. Neutralisation des an die Kieselsäure gebundenen Alkalis durch eine anorganische andere S. mit gallertartiger Kiesel-

säure umhüllt werden, welche, wenn getrocknet, die Salze vor Zers. schützt und bei Verwendung die Sauerstoffabgabe verlangsamt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für Perborat.

Kl. 12i. Nr. 232784 vom 12/4. 1910. [20/3. 1911].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, *Verfahren zur Nutzbarmachung des in Sulfaten, besonders in Calciumsulfat, enthaltenen Schwefels.* Es wurde gefunden, daß man die Zers. des Gipses mittels Sand vorteilhaft in der Weise ausführen kann, daß man die Gemenge der beiden Rohmaterialien mit mindestens so viel Schwefelkies abröstet, daß die beim Rösten des letzteren frei werdende Wärmemenge den zur Zers. des Gipses mittels Kieselsäure nötigen Wärmeaufwand liefert. Das Verf. ist besonders für solche chemische Fabriken von Vorteil, die Schwefelsäure aus Schwefelkiesröstgasen herstellen, und die gleichzeitig in ihren Fabrikationen Gipsschlamm als Abfallprodd. erhalten, was überall dort der Fall ist, wo Schwefelsäure mittels Kalk gefällt wird. An Stelle des Gipses können auch andere Sulfate verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 232926 vom 11/7. 1908. [25/3. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Absorption von Stickoxyden unter unmittelbarer Bildung von reinem Magnesiumnitrat.* Man erhält unmittelbar reines Nitrat, welches praktisch frei ist von Nitrit, wenn man die höheren Stickoxyde für sich oder in Mischung mit anderen Gasen, wie z. B. Luft, auf Magnesia bei erhöhter Temp. einwirken läßt. Statt freier Magnesia kann man auch andere Verbb. des Magnesiums, z. B. das Hydrat, neutrales oder basisches Carbonat etc., verwenden.

Kl. 12k. Nr. 232615 vom 16/2. 1910. [16/3. 1911].

Chemische Fabrik Schlempe, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Cyan aus den bei der Verkohlung von Schlempe und anderen stickstoffhaltigen Produkten entstehenden Gasen und Dämpfen durch cyanisierende Erhitzung.* Es werden die Gase, bezw. Dämpfe vor der Erhitzung in ihre cyanisierbaren und nicht cyanisierbaren Bestandteile zerlegt, indem man das gas- und dampfförmige Destillat der Verkohler abkühlt, mit dem hierbei erhaltenen fl. Kondensat die bei der Abkühlung nicht kondensierten Gase, bezw. Dämpfe wäscht, worauf aus dem wss., nur die cyanisierbaren Verkohlungsdestillate enthaltenden Kondensat diese durch Erwärmung ausgetrieben und den bekannten cyanisierenden Erhitzern zugeführt werden.

Kl. 12k. Nr. 232878 vom 3/8. 1910. [25/3. 1911].

Fritz Hauff, Stuttgart, *Verfahren zur Überführung von Cyanwasserstoff in Ammoniak.* Die Überführung der *Blausäure* in *Ammoniak* läßt sich bei Tempp. von 1000—1300° sehr gut, am besten ohne die Mitwirkung von Oxydationsmitteln und Katalyten erzielen. Die technische Ausführung erfolgt zweckmäßig so, daß den blausäurehaltigen Gasen beim Austritt aus dem elektrischen Ofen Wasserdampf zugemischt wird; der Gasstrom geht darauf durch ein Bündel Rohre aus möglichst reiner Schamotte oder feuerfestem Porzellan, die durch eine Feuerung auf der erforderlichen Temp. gehalten werden. Dabei können unter Einhaltung der richtigen Temp. (etwa 1200°) und Gasgeschwindigkeit bis 90% und mehr der vorhandenen Blausäure in Ammoniak umgewandelt werden.

Kl. 12m. Nr 232563 vom 27/5. 1908. [17/3. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von eisenfreien Tonerdeverbindungen durch Aufschließen mit Schwefelsäure*

im Überschuß, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch mindestens das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure erhaltene eisenarme Produkt nochmals in heißer Schwefelsäure löst. Es bleibt nach dem Erkalten der mit der überschüssigen Schwefelsäure hergestellten Kochfl. und dem dadurch bewirkten Ausfällen des Aluminiumsulfats fast alles Eisen in Lsg., derart, daß nach Abziehen der Fl. von dem Sulfat in diesem nur noch 0,03% Eisen zurückbleibt. Um auch noch diesen Rest an Eisen bis auf unerhebliche Spuren zu entfernen, genügt es, das gewonnene Sulfat abermals in heißer Schwefelsäure von 35—45° Bé. zu lösen. und die Lsg. wieder erkalten zu lassen. Hierbei scheidet sich das Sulfat eisenfrei aus, während das Eisen in der überschüssigen Säure gelöst bleibt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Aluminiumsulfat* und von *Kalialaun*.

Kl. 12o. **Nr. 232704** vom 16/10. 1908. [20/3. 1911].

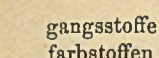
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Formiat bei niederer Temp. unter Rühren in konz. Schwefelsäure einträgt, dann die Umsetzung durch Temperaturerhöhung vollendet und die *Ameisensäure* abdestilliert. Man erhält so konz. Ameisensäure in fast theoretischer Ausbeute u. gewinnt eine etwa 81%ig. Ameisensäure bei Anwendung einer Schwefelsäure von 63° Bé.; eine etwa 91%ig. Säure wird bei 66%ig. Schwefelsäure erzielt. Erst bei Anwendung noch stärkerer Schwefelsäure treten leicht Verluste durch Zers. ein; auch lassen sich die Materialien dann mit den üblichen Vorrichtungen nicht mehr durchrühren und kühlen.

Kl. 12o. **Nr. 232818** vom 17/2. 1909. [23/3. 1911].

Administration der Minen von Buchsweiler Akt.-Ges., Buchsweiler, Els., *Verfahren zur Darstellung der Ester der organischen Säuren mit Ausnahme der Ameisensäureester*. Organische Säuren lassen sich quantitativ in die Ester überführen und dies schon bei Verwendung molekularer Mengen selbst wasserhaltiger SS. und AA., wenn man die beiden Komponenten in Ggw. wasserfreien Chlorcalciums und einer geringen Menge Mineralsäure, wobei schon Spuren genügen, zur Rk. bringt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, trennt sich in zwei Schichten, eine obere, den Ester, eine untere, krystallwasserhaltiges Chlorcalcium. Die Säureester können direkt abgetrennt, die niedrig siedenden auch ohne weiteres abdestilliert werden, während das wasserhaltige Chlorcalcium nach Entwässerung zu einer neuen Operation verwendet wird. An Stelle der SS. selbst können auch deren Kalksalze Verwendung finden, indem in das Gemisch von Calciumsalz und A. Salzsäure eingeleitet wird, wobei aus den betreffenden Salzen organische S. u. Chlorcalcium erzeugt wird. Ferner können an Stelle der SS. ihre Anhydride zur Anwendung kommen; dies ist besonders angezeigt in den Fällen, wo diese leichter zugänglich sind, als die Säuren selbst, z. B. Phthalsäureanhydrid. Hierbei reagiert auch die in erster Phase aus dem Anhydrid entstehende organische S. mit dem A. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Essigsäureäthylester*, *Essigsäureamylester*, *Buttersäuremethylester*, *Benzoesäureäthylester* u. *Phthalsäureäthylester*.

Kl. 12p. **Nr. 232780** vom 17/7. 1908. [20/3. 1911].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten*. Bei der Einw. von *Phosgen* auf neutrale oder schwach saure *Indoxyllsgg.* scheidet sich das Indoxyl quantitativ in Form eines krystallinischen, vollständig luftbeständigen Indoxylderivats aus. Man kann das Indoxyl durch seine Homologen, wie z. B. Tolylindoxyle Naphthindoxyle oder seine Derivate, wie z. B. Halogenindoxyle, ersetzen. Die erhältlichen Verbb. sollen als Aus-

gangsstoffe sowohl zur Darst. von Isatinderivaten, als auch zur Darst. von Küpenfarbstoffen dienen. — Das aus Indoxyl dargestellte Derivat ist ein Harnstoffchlorid,  ; es schm. bei 109—110°; seine Lsg. in A. ist braunrot, in Bzl. oder Eg. schwach rotviolett, in konz. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz, in konz. Salzsäure braun. Mit Diazobenzol-p-sulfosäure entsteht beim alkalischen Kuppeln eine tief himbeerrote Lsg.

Kl. 12p. Nr. 232785 vom 26/7. 1910. [20/3. 1911].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Cotarnins mit Säureamiden, Imiden oder Ureiden. Kotarnin* gibt mit Säureamiden, Imiden oder Ureiden beliebiger Art Verbb., welche therapeutisch wertvolle sedative Eigenschaften haben. Die Neigung zur B. dieser Verbb. von Kotarnin mit Säureamiden, Imiden oder Ureiden ist so groß, daß die Rk. meist schon bei gewöhnlicher Temp. durch Verreiben der beiden Bestandteile miteinander, nötigenfalls in Ggw. von wenig W. oder A. oder Bzl. oder sonst geeigneter Lösungsmittel vor sich geht, wobei die beiden Komponenten nicht einmal gelöst zu sein brauchen. — Kotarnin vermag sich sowohl mit 1 als 2 Mol. *α-Bromisovalerylharnstoff* zu verbinden. Die mit 1 Mol. erhaltenen Krystalle stellen flache Prismen dar, die das polarisierte Licht in schiefem Winkel auslöschen. F. 125—127°. Die Verb. ist in k. W. wl., in Chlf. ll., aus A. läßt sie sich umkrystallisieren. Beim Kochen mit W. geht die Verb. unter Veränderung in Lsg., indem sich wahrscheinlich durch Umlagerung ein leicht lösliches, bromwasserstoffsaures Salz bildet. Verd. SS. lösen das α-Bromisovalerylharnstoffkotarnin in der Kälte auf; erwärmt man die Lsg., so tritt Abscheidung von *α-Bromisovalerylharnstoff* ein. — Die Verb. aus Kotarnin und 2 Mol. α-Bromisovalerylharnstoff schm. bei 105—110°. — Die molekularen Verbb. von Kotarnin mit *Acetamid* schm. bei 135°, mit *Harnstoff* bei 180°, mit *Urethan* bei 110°, mit *Diäthylbarbitursäure* bei 150°, mit *Phthalimid* bei 130°.

Kl. 12p. Nr. 232986 vom 3/8. 1909. [25/3. 1911].

Franz Michel, Luxemburg, *Verfahren zur Darstellung von Indoxylcarbonsäure, bezw. Indoxyl.* Es wurde gefunden, daß man, und zwar ohne Anwendung eines Vakuums, nahezu quantitative Ausbeuten an *Indoxylcarbonsäure*, bezw. *Indoxyl* erhalten kann, wenn man die Phenylglycin-o-carbonsäure oder deren Alkalisalze mit einer so kleinen Alkalimenge, daß diese das Gewicht der Phenylglycin-o-carbonsäure oder ihrer Alkalisalze nicht oder nicht wesentlich überschreitet, unter gleichzeitigem Zusatz von festem Paraffin als indifferentem Verdünnungsmittel verschmilzt.

Kl. 12q. Nr. 232879 vom 8/10. 1909. [23/3. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231969 vom 15/7. 1909; C. **1911**. I. 937.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Nitro-1-aminophenyl-4-arsinsäure.* Es wurde gefunden, daß man in dem Verf. des Hauptpatents 231969 an Stelle der Oxanil-4-arsinsäure die Urethane der p-Aminophenylarsinsäure verwenden kann, daß also auch diese Verbb. im Gegensatz zu der 1-Acetaminophenyl-4-arsinsäure ohne Schwierigkeit nitriert werden können u. dann weiter durch Abspaltung des Kohlensäurerestes die Nitroaminophenylarsinsäure gewonnen wird. — Das aus *p-Aminophenylarsinsäure*, Natronlauge und Chlorkohlensäureäthylester dargestellte Urethan $(OH)_2AsO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, bildet Nadeln, F. 330—340°; seine Nitroverb. krystallisiert aus A. in gelblichen Nadeln, in h. W. wl., in Bzl. oder Chlf. unl.; ihre Lsg. in Alkalien ist intensiv gelb.

Kl. 12r. Nr. 232657 vom 6/3. 1910. [18/3. 1911].

A. Riebecksche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a/S., *Verfahren zur Verarbeitung von Braunkohlenteer oder Generatorteer aus Braunkohlen durch Behandeln mit Alkohol.* Durch Einw. einer zur vollständigen Lsg. des Teers unzureichenden Menge A. bei mäßiger Wärme werden die Derivate des Braunkohlenharzes u. die alkalil., mit dem Sammelnamen Kreosot bezeichneten Bestandteile in Lsg. gebracht, worauf der alkoholl. und der alkoholunl. Bestandteil nach Entfernung des A. getrennt in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Kl. 22a. Nr. 232651 vom 21/11. 1909. [17/3. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229525 vom 27/11. 1908; C. 1911. I. 276.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Pyrazolonreihe.* Es werden an Stelle der gemäß dem Hauptpatent benutzten Diazoverb. der 3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure, sowie deren Hydrazin die entsprechenden Bromderivate verwendet.

Kl. 22a. Nr. 232790 vom 20/3. 1910. [21/3. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen.* Man gelangt zu wertvollen Farbstoffen, wenn man die aus diazotierten Aminosäuren u. symm. *m,m'-Diaminodiphenylharnstoff* oder dessen Homologen entstehenden Disazofarbstoffe tetrazotiert und mit 2 Mol. m-Diaminen kombiniert. Die so gewonnenen Tetraazofarbstoffe geben auf Baumwolle direkt braune bis rotbraune Ausfärbungen, die beim Nachbehandeln mit p-Nitrodiazobenzol in kräftige, bordeauxbraune Töne von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit übergehen.

Kl. 22a. Nr. 232827 vom 4/6. 1910. [23/3. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines o-Oxymonoazofarbstoffs.* Es wurde gefunden, daß ein Beizenfarbstoff von bemerkenswerter Echtheit entsteht, wenn man die Diazoverb. aus *Nitroaminosalicylsäure*, $OH : COOH : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$, mit p-Kresol kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf Wolle im sauren Bade nach dem Chromieren ein gelbliches Braun von ganz hervorragender Lichtechtheit. Er besitzt ferner die Fähigkeit, sich in einem Bade gleichzeitig ausfärben und chromieren zu lassen.

Kl. 22b. Nr. 232711 vom 10/3. 1910. [20/3. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229165 vom 6/2. 1910; C. 1911. I. 182.)

Aktien-Gellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.* An Stelle der Benzylidenverbb. von β-Aminoanthrachinon werden die Benzyliden- oder Benzylderivate des *2,6-* oder *2,7-Diaminoanthrachinons* mit Schwefel auf höhere Temp. erhitzt. Die erhaltenen gelben Küpenfarbstoffe übertreffen die in dem Hauptpat. beschriebenen an Farbstärke. Der aus *Dibenzyliden-2,6-diaminoanthrachinon* dargestellte Farbstoff geht mit Hydrosulfit und Natronlauge glatt in Lsg. Aus der violettroten Küpe wird Baumwolle zunächst dunkelviolett angefärbt; beim Verhängen an der Luft geht die Farbe in ein intensives echtes Gelb über.

Kl. 22b. Nr. 232712 vom 24/4. 1910. [20/3. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229165 vom 6/4. 1910; C. 1911. I. 182.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.* Man gelangt auch zu gelben Küpenfarbstoffen in der Weise, daß man die Monobenzylidenverbb.

des *2,6-* oder *2,7-Diaminoanthrachinons* mit Schwefel erhitzt. Der Farbstoff aus der Monobenzylidenverb. des 2,6-Diaminoanthrachinons liefert eine violette Küpe, aus der Baumwolle mit violetter Nuance gefärbt wird, die beim Verhängen an der Luft in ein schönes Orangegelb umschlägt. Der Farbstoff läßt sich auf der Faser diazotieren und mit Naphthol kombinieren, wobei die orangegelbe Nuance in Rotbraun übergeht.

Kl. 22b. Nr. 232739 vom 7/2. 1909. [21/3. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 2,2¹-Dianthrachinonylharnstoff.* Wenn man Phosgen auf *2-Aminoanthrachinon* bei höherer Temperatur in Ggw. von geeigneten Lösungsmitteln einwirken läßt, wird direkt *2,2¹-Dianthrachinonylharnstoff* erhalten. Dieser Körper ist ein gelber Küpenfarbstoff u. soll auch als Ausgangsmaterial zur Darst. von anderen Farbstoffen dienen. 1-Aminoanthrachinon u. 1,5-Diaminoanthrachinon geben unter denselben Bedingungen olivgrüne bis graue Küpenfarbstoffe, die im Gegensatz zu normalen Harnstoffderivaten auch beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure beständig sind. Der 1,1¹-Dianthrachinonylharnstoff wird gewonnen, wenn man 1-Aminoanthrachinon mit Phosgen in Ggw. von einem Salzsäure bindenden Mittel, wie z. B. Natriumacetat, behandelt. — *2,2¹-Dianthrachinonylharnstoff* färbt Wolle und Baumwolle in der Küpe rein gelb. Er schmilzt über 300° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch beim Kochen äußerst wl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rot. Borsäurezusatz ändert die Farbe nicht; durch Formaldehyd wird sie orange.

Kl. 22b. Nr. 232791 vom 16/3. 1909. [22/3. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von β,β-Dianthrachinonylthioharnstoffen.* Bei der Einw. von Thiocarbonylchlorid auf *β-Aminoanthrachinone*, z. B. β-Aminoanthrachinon, bildet sich ein neues schwefelhaltiges Prod., welches als der *β,β-Dianthrachinonylthioharnstoff* anzusprechen ist, bereits Farbstoffcharakter besitzt und ferner als Ausgangsprodd. für weitere wertvolle Farbstoffe, insbesondere Küpenfarbstoffe, dienen soll. Der β,β-Dianthrachinonylthioharnstoff stellt ein gelbes Pulver dar, das sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löst im Gegensatz zu dem sich fast farblos lösenden β-Aminoanthrachinon. In alkoh. Alkali löst sich der Körper zum Unterschied vom Ausgangsmaterial mit gelbbrauner Farbe.

Kl. 22b. Nr. 232792 vom 26/3. 1909. [22/3. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 232791 vom 16/3. 1909; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Umwandlungsprodukten der α-Aminoanthrachinone.* Die in dem Hauptpat. 232791 genannten β-Aminoanthrachinone werden durch α-Aminoanthrachinone ersetzt. Man erhält schwefelhaltige Prodd., welche als Ausgangsprodd. für Farbstoffe, insbesondere Küpenfarbstoffe, dienen sollen. Leitet man beispielsweise in eine kochende Lsg. oder Suspension von *α-Aminoanthrachinon* in Nitrobenzol, Xylol etc. in der Hitze Thiocarbonylchlorid ein, so erhält man einen schwefelhaltigen, braunen Körper; dieser löst sich in alkal. Hydrosulfit zu einer braunen Küpe, aus welcher Baumwolle und Wolle in weinbraunen Tönen gefärbt werden. Der Farbstoff ist in alkoh. Kalilauge mit gelbbrauner Farbe l.

Kl. 22b. Nr. 232793 vom 16/3. 1909. [22/3. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Die Farbstoffe des Pat. 232791 aus *β-Aminoanthrachinonen* und Thiocarbonylchlorid lassen sich durch Einw. von Acetylen-,

bezw. Alkylenhalogeniden, z. B. von Acetylendichlorid, Äthylenbromid, bei Ggw. von säurebindenden Mitteln, wie Natriumacetat etc., in echtere Farbstoffe überführen, welche vielleicht als *Thiazoline* aufzufassen sind. Sie sollen als Ausgangsprodd. für Farbstoffe dienen und sind sehr echte Küpenfarben.

Kl. 22b. **Nr. 233037** vom 8/9. 1909. [25/3. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 227105 vom 26/. 1909; C. **1910**. II. 1348.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe.* Die Abänderung besteht darin, daß man den p-Chlorbenzaldehyd durch seine Substitutionsprodd. oder durch andere p-Halogenbenzaldehyde und deren Substitutionsprodd. ersetzt. Die erhaltenen Farbstoffe, die an Stelle des p-ständigen Halogenatoms einen Arylaminorest enthalten, ziehen in saurem Bade auf Wolle; durch nachträgliches Chromieren werden violette bis blaue Färbungen von großer Echtheit erhalten, die sich namentlich durch größere Alkaliechtheit vor den Färbungen der halogenhaltigen Ausgangsfarbstoffe auszeichnen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Einw. von Anilin auf den Farbstoff aus *4,6-Dichlor-3-toluylaldehyd* und *o-Kresotinsäure.*

Kl. 22c. **Nr. 232526** vom 26/2. 1910. [16/3. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Pheno-, bezw. Naphthoanthrachinonazinen.* Die *Anthrachinonyl-o-arylendiamine* werden durch Behandeln mit oxydierenden Mitteln in Pheno-, bezw. Naphthoanthrachinonazine übergeführt. Diese sind zum Teil selbst Farbstoffe, zum Teil Ausgangsmaterialien zur Darst. von solchen. Zur Darst. der Anthrachinonyl-o-arylendiamine kann man z. B. Azoderivate, die in Orthostellung zur Azogruppe eine Aminogruppe enthalten, mit Halogenanthrachinon in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln und von Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln behandeln u. die so erhaltenen Anthrachinonyl-o-aminoazoverbb. reduzieren. Andererseits kann man in bekannter Weise o-Nitroarylaminoanthrachinone darstellen und diese reduzieren. — Die Lsg. von *1'-Anthrachinonyl-2,1-naphthylendiamin* (erhältlich durch Kondensation von 1-Benzolazo-2-aminonaphthalin mit 1'-Chloranthrachinon u. nachträgliche Reduktion des Azofarbstoffs mit Natriumhydrosulfit) in Nitrobenzol gibt mit Quecksilberoxyd das entsprechende *Naphthoanthrachinonazin.* Es krystallisiert aus Xylol in gelben Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösen und mit Natriumhydrosulfit eine blaue Küpe geben, aus der Baumwolle schwach gelb gefärbt wird. Das als Ausgangsmaterial benutzte 1'-Anthrachinonyl-2,1-naphthylendiamin bildet, aus Chlorbenzol umkrystallisiert, dunkelviolette, glänzende Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure blau lösen.

Kl. 22d. **Nr. 232713** vom 9/6. 1910. [21/3. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen.* Die Diphenylmethane, die sich von einwertigen Phenolen ableiten, oder ihre Derivate und Substitutionsprodd., bezw. die daraus durch Oxydation erhältlichen Hydrole liefern durch Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Zusatz von Kupfer oder dessen Verbb. Schwefelfarbstoffe, die die ungebeizte Baumwolle in rotstichig braunen bis schwarzbraunen Nuancen anfärben, welche durch Nachchromieren große Echtheit erlangen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *p,p-Dioxydiphenylmethan* und des Methanderivats aus *m-Kresotinsäure.*

Kl. 22e. **Nr. 232714** vom 12/10. 1909. [20/3. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Durch Einw. von Salpetrigsäureester auf *Acenaphthen* entsteht ein

stickstoffhaltiges Oxydationsprod. des Acenaphthens, das wahrscheinlich das Acenaphthenchinonmonoxim darstellt und unmittelbar mit Indoxyl, Oxythionaphthen und ähnlichen Körpern zu Farbstoffen kondensiert werden kann. Es wurde gefunden, daß dieses Acenaphthenchinonmonoxim häufig einen anscheinend isomeren, stickstoffhaltigen Begleiter enthält, der sich vom Acenaphthenchinonmonoxim dadurch unterscheidet, daß er beim Behandeln mit verseifenden Agenzien in der Wärme — z. B. 70%ig. Schwefelsäure — nicht in Acenaphthenchinon und Hydroxylamin zerfällt, sondern *Naphthalsäureanhydrid* und Ammoniak liefert. Er kann in der Weise isoliert werden, daß man das Acenaphthenchinonmonoxim durch Auskochen mit Bisulfit davon abtrennt; er hinterbleibt dann als ein krystallinisches, fast farbloses Pulver, das sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe löst und auch in A. zll. ist. Er eignet sich zur direkten Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit *Indoxyl*, *3-Oxy(I)thionaphthen* und deren Substitutionsprodd. in Ggw. von Ameisensäure oder Oxalsäure. Es entsteht beispielsweise durch Kondensation mit 3-Oxy(1)thionaphthen ein Farbstoff, der mit dem nach dem Verf. der Patentschrift 205377 (C. **1909**. I. 605) erhaltenen identisch ist. Durch Kondensation mit Indoxyl erhält man den in der Patentschrift 206647 (C. **1909**. I. 1210) beschriebenen Farbstoff.

Kl. 22f. Nr. 233073 vom 11/6. 1909. [25/3. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Körperfarben*. Es wurde gefunden, daß Mischungen von *1,5-* oder *1,8-Dibenzoyldiaminoanthrachinon* oder Gemenge dieser beiden Verbb. mit den in der Farblackfabrikation üblichen Substraten, wie Tonerde, Blanc-fixe, Kaolin, Schwerspat usw., gelbe Körperfarben darstellen, die große Echtheit gegen Licht, Öl, Alkohol, W. u. chemische Einflüsse (z. B. Chlor, Salpetersäure) besitzen u. an Lichtechtheit die bisher bekannten gelben Pigmentfarben, wie Tartrazin usw., übertreffen.

Kl. 29b. Nr. 232605 vom 10/1. 1908. [18/3. 1911].

Julius Gebauer, Charlottenburg, *Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande*. Die Fäden werden unter Zuhilfenahme von Kautschuk erzeugt oder damit behandelt und darauf vulkanisiert.

Kl. 30h. Nr. 232929 vom 24/4. 1908. [25/3. 1911].

Löloff & Mayer, Breslau, *Verfahren zur Herstellung eines an Bacillus bulgaricus reichen und diesen Pilz in großer Reinheit und wirksamer Form enthaltenden Präparats*. Ein Bacillus bulgaricus enthaltendes Milchsäurebakteriengemisch wird auf eine Malzlsg. überimpft.

Kl. 38h. Nr. 232380 vom 23/5. 1908. [14/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 226975 vom 8/5. 1908.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zur Herstellung eines Imprägniermittels für Holz, Papier, Pappe u. dgl.* Man behandelt die wss. Lsgg. oder Emulsionen von Schwefelarsen, Arsensäure, arseniger S., Antimonsäure, antimoniger S., Chromsäure oder der Gemenge der genannten Verbb. mit solchen Mengen Ammoniak, daß auch ein etwa sich bildender Nd. sich im Überschuß des Ammoniaks wieder auflöst.

Kl. 40a. Nr. 232287 vom 5/12. 1908. [13/3. 1911].
(Die Priorität der spanischen Anmeldung vom 8/2. 1908 ist anerkannt.)

Buenaventura Junquera, Oviedo, Spanien, *Verfahren zum Verhütten von*

Erzen, deren Metalle bei 800° nicht flüchtig sind, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke einer Beschleunigung der Rkk. nicht nur das zu verarbeitende Erz, sondern auch seine Zuschläge (Reduktionsmittel, Flußmittel u. dgl.) jedes für sich oder alle gemeinsam zu einem unfühlbaren Pulver zermahlen und zusammengerieben werden. Man kann so in 20 Minuten Eisenerz in *Eisen* oder Gußstahl mit 0,10% oder mehr Kohlenstoff umwandeln.

Kl. 40a. Nr. 232479 vom 18/2. 1908. [16/3. 1911].

Paul Prior, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung des Zinks und anderer flüchtiger Metalle und Metalloide aus Schlacken und anderen Stoffen, bei welchen diese Stoffe in feurig-flüssigem Zustande mit einem reduzierenden Stoff bei Gegenwart eines Luftstromes in innige Berührung gebracht werden*, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierende Stoff in Form von kompakten Kohlenstückchen oder in Staub- oder Gasform in das feurig-flüssige Bad der zu behandelnden Schlacke o. dgl. eingeführt, bezw. hindurchgeblasen wird.

Kl. 40a. Nr. 232581 vom 7/6. 1910. [17/3. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung von Magnesium und Magnesium-Legierungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Metall im geschmolzenen Zustand mit Stoffen, die, wie z. B. Gußeisen, künstliche Kohlen, Koks, Magnesia, Magnesiakohlen etc., befähigt sind, geschmolzene Chloride aufzunehmen, ohne mit dem Metall zu reagieren, auf irgendeine Weise in innige Berührung bringt.

Kl. 42l. Nr. 232200 vom 20/2. 1910. [14/3. 1911].

Max Arndt, Aachen, *Apparat zur Prüfung eines Gasgemisches oder einer Flüssigkeit mittes eines sich entfärbenden oder seine Farbe verändernden Reagens*, das aus einem Vorratsbehälter unter konstantem Druck in einzelnen Tropfen aus einer Austrittsöffnung ausfließt und einer Prüfungsfläche oder der zu prüfenden Fl. zugeführt wird. In der Austrittsöffnung ist eine Vorrichtung zur Regelung der Tropfengröße und Tropfenfolge angebracht.

Kl. 42l. Nr. 232233 vom 1/7. 1910. [14/3. 1911].

Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Prüfung von Öl auf sein Verhalten gegenüber Gasen oder Dämpfen*. Es wird dem strömenden Mittel, nachdem ihm das Öl zugesetzt worden ist, ein verhältnismäßig langer Weg derart vorgeschrieben, daß das mit Öl versetzte strömende Mittel dauernd Gelegenheit hat, etwaige zur Ausscheidung neigende Teile an Flächen abzusetzen. Die Ausbildung der Vorrichtung ist derart, daß auf einfache Weise nach Beendigung des Strömens die Gänge in ihrer Gesamtheit zugänglich sind. Man kann feststellen, ob überhaupt Abscheidungen stattgefunden haben, über einen wie langen Weg sie sich erstrecken, und man kann nachher die Abscheidungen für sich auf ihre Eigenschaften nachprüfen.

Kl. 80b. Nr. 232449 vom 23/3. 1909. [14/3. 1911].

Olaf Kesler, Altona, *Verfahren zur Herstellung von Kunststein aus Zement und Braunstein*. Dem Gemisch aus Zement u. Braunstein wird eine mit Glycerin versetzte Leimlsg., sowie Asbest hinzugesetzt. Dieser Kunststein eignet sich besonders für Schaltbretter von elektrischen Anlagen.

Schluß der Redaktion: den 20. März 1911.